

ELEKTRISK OG FOTELEKTROKJEMISK KARAKTERISERING AV DONOR- OG AKSEPTORDOPET Fe_2O_3

EINAR VØLLESTAD



Masteroppgave i Materialer, Energi og Nanoteknologi

Fysisk Institutt

Matematisk-Naturvitenskaplig Fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

Mai 2010

FORORD

Denne masteroppgaven representerer en del av mastergradstudiet i Materialer, Energi og Nanoteknologi ved Fysisk institutt, Universitetet i Oslo. Arbeidet er utført ved Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi i periode august 2008 til mai 2010.

Jeg ønsker først og fremst å takke min veileder Truls Norby for gode råd og kritiske spørsmål gjennom hele denne prosessen. Jeg ønsker også å takke Reidar Haugsrud for mye hjelp til tross for hans egenerklærte manglende innsikt i problemstillingen. Anna Magrasó takkes for støtte og hjelp til forståelse og utførelse av de kompliserte 4-punktsmålingene. Jeg ønsker også å takke Tor Svendsen Bjørheim, Ragnhild Hancke og Jonathan Polfus for uvurderlig hjelp med den avsluttende fasen av skriveprosessen. Harald Fjeld takkes for både eksperimentell veiledning og gode innspill vedrørende tolkning av ulike tvetydige resultater. En takk rettes også til Halvard Haug for diverse excel-programmer som har gjort deler av skriveprosessen noe enklere, samt resten av gruppen ved faststoff-elektrokjemi for givende diskusjoner og motiverende kommentarer underveis.

Min kontorkompanjong Kristine Kostøl skyldes en stor takk for innføring av skrivekonkurranse allerede på et tidlig stadium, samt givende og støttende diskusjoner rundt kaffetrakteren i frustrerende stunder. Sist, men ikke minst, ønsker jeg å takke mine foreldre for støtte og gode råd underveis, og selvfølgelig min kjære Jenny for å minne meg på at det også finnes et liv utenfor kontoret.

Til slutt vil jeg gjøre leseren oppmerksom på at "." er benyttet som desimalskilletegn gjennom hele oppgaven, selv om oppgaven er skrevet på norsk.

Universitetet i Oslo, mai 2010

Einar Vøllestad

SAMMENDRAG

Fe_2O_3 har blitt foreslått som et kandidatmateriale for fotoelektrokjemisk splitting av vann. Imidlertid har tidligere studier påvist relativt lav mobilitet for elektroner og hull, som begrenser effektiviteten i en fotoelektrokjemisk celle. Flere studier av de elektriske egenskapene til Fe_2O_3 har slått fast at elektroner er lokalisert på jernioner, med en mobilitetsentalpi på 0.11 eV beskrevet som energien det kreves å hoppe fra ett ion til et annet. Hullenes mobilitetsentalpi og transportmekanisme er derimot ikke like entydig slått fast i litteraturen. Mobilitetsentalpien varierer mellom 0.11 og 0.48 eV for ulike konsentrasjoner av urenheter og akseptorer. En økt forståelse av de iboende elektriske egenskapene til Fe_2O_3 vil derfor være ønskelig.

Denne oppgaven tar for seg en elektrisk karakterisering av Fe_2O_3 dopet med 1 mol% TiO_2 og 1 og 2 mol% MgO som funksjon av temperatur, $p\text{O}_2$ og $p\text{H}_2\text{O}$, samt fotoelektrokjemisk karakterisering av Fe_2O_3 dopet med TiO_2 . Målet med oppgaven var å identifisere defektstrukturen i donor- og akseptordopet Fe_2O_3 , samt den dominerende ladningsbæreren og dens transportmekanisme. Dette ble forsøkt koblet med en studie av de begrensende faktorene for fotostrøm i en fotoelektrokjemisk celle basert på en 1.5 mm tykk polykrystallinsk donordopet prøve.

Strukturkarakterisering av de sintrede prøvene utviste én fase uten antydninger til sekundærfaser, men små overflatekonsentrasjoner av Si-urenheter ble funnet på de akseptordopede prøvene. Ledningsevnen i polykrystallinske prøver av akseptor- og donordopet Fe_2O_3 er studert i temperaturintervallet 1000 – 250 °C ved hjelp av AC-impedansmålinger. Basert på ledningsevnnens lave aktiveringsenergi og uavhengighet av $p\text{H}_2\text{O}$ og $p\text{O}_2$ for den donordopede prøven, ble det slått fast at $n = N_D$ med elektroner som dominerende ladningsbærer. Mobilitetsentalpien for elektroner ble bestemt til 0.169 ± 0.002 eV, i relativt godt samsvar, men noe høyere enn litteraturverdien på 0.11 eV. Ved høye temperaturer ble det også funnet antydninger til et minoritetsbidrag fra elektronhull.

De akseptordopede prøvene utviste imidlertid en større temperaturavhengighet for ledningsevne, med en aktiveringsenergi beregnet til å være mellom 0.86 og 1.22 ± 0.02 eV for ulike målebetingelser. Basert på en tilnærmet uavhengighet av $p\text{O}_2$ og $p\text{H}_2\text{O}$, samt en proporsjonal økning i ledningsevnen med økt akseptorkonsentrasjon er det sannsynlig at den dominerende defektstrukturen består av elektronhull kompensert av akseptorer. Den høye aktiveringsenergien kan skyldes en innfanging av hull på defektkomplekser av lokaliserte elektronhull og akseptorer. Aktiveringsenergien vil da bestå av summen av frigjøringsentalpien og mobilitetsentalpien for hull.

Ledningsevnen i den akseptordopede prøven var uavhengig av pH_2O , og det antas derfor at protoner ikke bidrar signifikant til verken defektstruktur eller ledningsevne i materialet i motsetning til situasjonen i andre korundstrukturer. Dette kan tilskrives et lavere båndgap og større dominans av elektroniske defekter, som gjør at elektronhull er mer stabile under de målte oksiderende betingelser.

Ved omtrent 700 °C ble det observert en gradvis endring i aktiveringsenergien for ledningsevnen i alle prøver. Denne endringen kan skyldes en andreordens magnetisk faseovergang fra antiferromagnetisk til paramagnetisk struktur. Tidligere studier har vist at ledningsevnen er anisotropisk i den ordnede antiferromagnetiske strukturen, og en overgang til uordnet paramagnetisk struktur vil forventes å medføre en lavere mobilitetsentalpi og dermed økt ledningsevne. Dette kan trolig forklare den noe høye mobilitetsentalpien for elektroner observert under 700 °C.

Fotoelektrokjemiske målinger i en Na_2SO_4 -elektrolytt ($\text{pH} = 7$) viste at den polykrystallinske donordopede prøven er en fotoaktiv anode under AM1.5-belysning ved en påført ytre spenning over 0.6 V vs SCE. Ved lave spenninger var strømmen omtrent null og uavhengig av spenningen både i mørket og under AM1.5 belysning, med en beregnet motstand på $3.2 \pm 0.1 \times 10^7 \Omega$. Basert på denne motstanden og elektrokjemisk impedansspektroskopi ble den begrensende faktoren for ladningstransport i dette potensialområdet tilskrevet ladningsoverføring på grenseflaten mellom elektrolytt og elektrode. Ved spenninger over 1.2 eV ble det observert en markant økning i strømmen, med en beregnet motstand på $6.2 \pm 0.1 \times 10^4 \Omega$. Det ble antatt at dette skyldtes direkte oksidasjon av vann, med kinetikken tilhørende denne overflatereaksjonen som begrensende faktor. Den anvendte fotoelektrokjemiske cellen utviste en total effektivitet for konvertering av fotoner med energi over 2 eV til strøm på 0.11 % ved 1.2 V vs SCE. Den lave effektiviteten ble tilskrevet det indirekte båndgapet som medfører at mange av elektron-hull-parene ble generert mer enn én diffusjonslengde utenfor romladningslaget. Slike elektron-hull-par vil rekombinere før de når fram til romladningslaget og kan separeres og anvendes til å drive oksidasjon og reduksjon av vann på hhv. anoden og katoden.

Basert på de elektriske målingene viser denne studien at den lave mobiliteten ved romtemperatur er en begrensende faktor for effektiviteten og fotostrømmen i en fotoelektrokjemisk celle. Urenheter i form av akseptorer kan fungere som rekombinasjonssentre for ladningsbærere, og dermed senke effektiviteten ytterligere.

Innholdsfortegnelse

FORORD.....	I
SAMMENDRAG.....	III
1 INNLEDNING	1
1.1 Fotoelektrokjemiske celler.....	1
1.2 Fotoaktive Halvledere	2
1.3 Målet med oppgaven	4
2 TEORI	5
2.1 Defektkjemi.....	5
2.1.1 Punktdefekter og elektroniske defekter i Fe_2O_3	6
2.1.2 Likevekter, termodynamikk og partialtrykkavhengigheter	8
2.2 Elektrisk Ledningsevne	11
2.3 Impedansspektroskopi.....	14
2.3.1 Vekselstrøm og impedans	14
2.3.2 Impedansspektroskopi	15
2.3.3 Mursteinsmodellen	17
2.4 Van der Pauw 4-punktsmetode	18
2.5 Halvlederteori	19
2.6 Fotoelektrokjemi.....	21
2.6.1 Kontaktflate mellom elektrolytt og elektrode.....	21
2.6.2 Ladningsoverføring på kontaktflaten	24
2.6.3 Fotokarakteristikk.....	27
2.6.4 Materialkrav	31
3 LITTERATUR	33
3.1 Fe_2O_3 – hematitt.....	33
3.1.1 Struktur og Stabilitet	33
3.1.2 Magnetiske, optiske og dielektriske egenskaper	34
3.1.3 Ledningsevne og Mobilitet	35
3.2 Liknende oksider – Al_2O_3 og Cr_2O_3	42
3.2.1 Al_2O_3	42
3.2.2 Cr_2O_3	43
3.3 Fotoelektrokjemi.....	44

3.3.1	Generelt om fotoelektrokjemi og elektroder	44
3.3.2	Fe_2O_3 som fotoanode i en fotoelektrokjemisk celle	46
4	EKSPERIMENTELT	51
4.1	Prøvepreparering	51
4.2	Apparatur for strukturkarakterisering	55
4.2.1	Sveipeelektronmikroskop	55
4.2.2	XRD	55
4.3	Apparatur for elektrisk karakterisering	56
4.3.1	Målecelle for ledningsevnmålinger	56
4.3.2	Gassblander	56
4.3.3	Fotoelektrokjemisk oppsett	58
4.4	Ledningsevnmålinger	58
4.5	Feilkilder og usikkerhet	59
5	RESULTATER	61
5.1	Ledningsevnmålinger	61
5.1.1	Impedansspektroskopi	61
5.1.2	Temperatur- og atmosfæreavhengigheter	64
5.2	Fotoelektrokjemi	67
6	DISKUSJON	75
6.1	Elektrisk karakterisering	75
6.1.1	Donordopet	75
6.1.2	Akseptordopet	78
6.2	Fotoelektrokjemi	86
6.2.1	Fe_2O_3 som fotoanode	86
6.2.2	Reproduserbarhet	88
6.3	Oppsummerende betraktninger	89
6.4	Framtidig arbeid	91
7	KONKLUSJON	92
	REFERANSELISTE	94
8	APPENDIKS	98
	Brouwerdiagram	98
	Utleddning av Brouwerdiagram	98

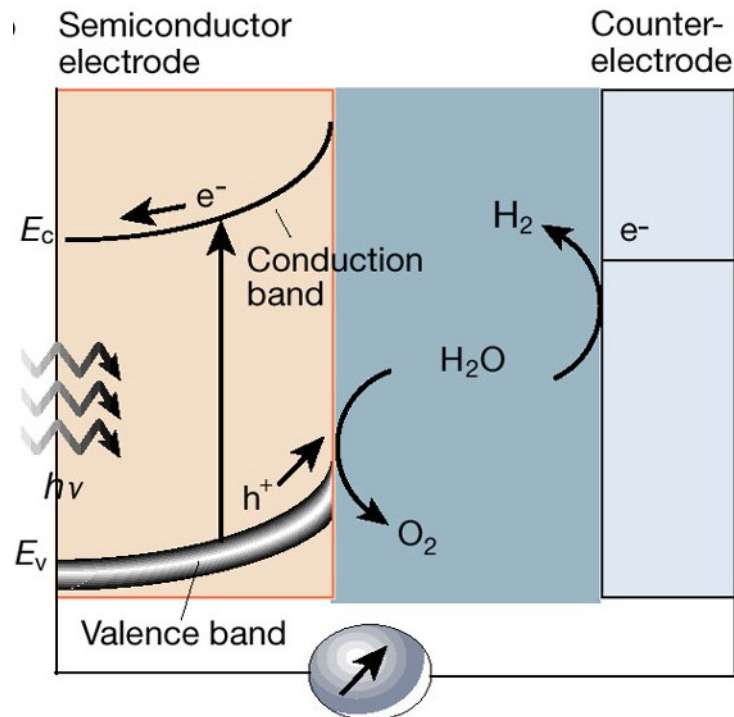
1 INNLEDNING

Det økende energiforbruket verden over har de siste 20 årene ført til en drastisk økning i forbrenningen av fossilt brennstoff, og med dette et økt utslipp av klimagassen CO_2 . FNs klimapanel har slått fast at den observerte globale oppvarmingen er en følge av det økte CO_2 -utslippet [1]. Dette har medført et foreslått klimamål om å redusere utslippene med mellom 50 og 80 % innen 2050. Et av de viktigste virkemidlene for å nå et slikt ambisiøst mål, er å redusere bruken av fossilt brennstoff i energiproduksjonen, og heller anvende alternative og fornybare energikilder, som for eksempel vann- og vind- og solenergi [2]. Sistnevnte har det største potensialet til å forsyne hele verdens befolkning med energi, ettersom mengden solenergi som treffer jorda i løpet av ett år er omtrent 15 000 ganger hele verdens energiforbruk [3]. Imidlertid er situasjonen i dag slik at områdene med det største potensialet for strømproduksjon direkte fra solenergi, ikke er blant områdene med høyest energiforbruk. Det vil dermed kreve ekstremt store og dyre infrastrukturelle endringer dersom elektrisitet generert av solceller skal forsyne verden med energi. Ny teknologi for lagring og transport av solenergi vil derfor være meget viktig for å oppnå en bedre og mer effektiv energiutnyttelse.

Allerede i 1874 la Jules Verne fram sin visjon om et framtidig hydrogensamfunn basert på vann som brensel [4]. Det har nå blitt en mer reell mulighet ettersom teknologien har utviklet seg og brenselceller som forbrenner hydrogen og oksygen med vann som eneste utslipp er tilgjengelig på markedet. Imidlertid er anvendelsen av hydrogen som energibærer ikke helt fri for CO_2 -utslipp per dags dato. Hydrogen er en flyktig gass og finnes ikke som gass i atmosfæren vår. Det medfører at store deler av hydrogenproduksjonen i dag stammer fra forbrenning av naturgass med CO_2 som et av avfallsstoffene. Fotoelektrokjemiske celler som anvender solenergi til å produsere hydrogengass har derfor blitt foreslått som en alternativ metode for å utvinne og lagre solenergi [5].

1.1 FOTOELEKTROKJEMISKE CELLER

Fotoelektrokjemiske celler består av en fotoaktiv halvleder nedsenket i en vandig elektrolytt koblet via en ytre krets til en motelektrode [6]. De anvender energien til det innkommende lyset for å drive en reaksjon som deler vann til molekylært oksygen og hydrogen i en direkte hydrolysereaksjon. Figur 1.1 viser en skematisk framstilling av en slik celle, hvor lyset treffer cellen på anodesiden. Det innkommende lyset generer ett elektron og ett hull, som separeres av en potensialforskjell ved overflaten av halvlederen. Elektronet trekkes ut i en ytre krets og rundt til katoden hvor den inngår i reduksjon av vann til H_2 , mens elektronhullet oksiderer vann til O_2 på kontaktflaten mellom halvleder og elektrolytt.



Figur 1.1: Skjematisk framstilling av en fotoelektrokjemisk celle. Fotoner treffer overflaten på elektroden og eksiterer et elektron-hull-par som driver en oksidasjon og reduksjon av vann på hhv. anode og katode. Hentet fra ref [7].

Effektiviteten av en fotoelektrokjemisk celle avhenger i stor grad halvlederens elektriske og optiske egenskaper, samt dens kompatibilitet med energinivåene i elektrolytten. Det er ønskelig at halvlederen kan absorbere så mange som mulig av fotonene med høy nok energi til å splitte vann, samtidig som transportegenskapene til elektroner og hull i materialet må være gode nok til at lite energi går tapt i form av varmetap gjennom anoden. Det har også vist seg meget viktig at halvlederens overflate er katalytisk aktiv for oksidasjon av vann, da ladningsoverføringen fra elektrode til elektrolytt kan være en begrensende faktor. Videre er det viktig at en fotoanode er stabil over tid i vandige fotokorroderende omgivelser. Det kan altså merkes at det er halvlederens egenskaper som er mest avgjørende for hvorvidt en endelig fotoelektrokjemisk celle vil utvise høy eller lav effektivitet, og det har derfor vært størst aktivitet på å studere og utvikle nye og bedre fotoaktive halvledere.

1.2 FOTOAKTIVE HALVLEDERE

Halvledere er en gruppe materialer som er isolerende ved lav temperatur, men som får en økt ledningsevne når temperaturen øker [8]. En halvleder kjennetegnes med et båndgap, som er den nødvendige energien materialet krever for å frigjøre en ladningsbærer som kan bidra til ledningsevnen. Denne energien kan enten tilføres

materialet i form av termisk energi ved oppvarming, eller ved at innkommende fotoner med høy nok energi blir absorbert. En halvleder som kan frigjøre ladningsbærere ved å absorbere innkommende fotoner kalles en fotoaktiv halvleder. Kravene til halvledermaterialet som skal anvendes i fotoelektrokjemiske celler er at det skal være relativt billig og enkelt å produsere i stor skala, det skal absorbere store deler av de innkommende fotonene fra sola, ha høy ledningsevne og lav rekombinasjonsrate, i tillegg til motstandsdyktighet mot fotokorrosjon [9]. Det har blitt vist at et båndgap på omtrent 2 eV er optimalt for en fotoanode i fotoelektrokjemiske celler.

Konvensjonelle halvledere (jf. Si eller ZnO) vil være foretrukne i en slik applikasjon, da deres elektriske og optiske egenskaper er velkjente og gode. Imidlertid har det vist seg at slike halvledere korroderer i vandige omgivelser over tid, og spesielt ved belysning. Det har derfor vist seg nødvendig å se til mer ioniske oksider som er stabile i korroderende vandige omgivelser. Store deler av arbeidet innen fotoelektrokjemi de siste årene har derfor vært viet til å forbedre og utvikle de optiske og elektriske egenskapene til de relativt billige oksidene, som for eksempel TiO_2 , SrTiO_3 , Fe_2O_3 og WO_3 [10]. Disse oksidene har en intrinsisk lav ledningsevne ved romtemperatur, men aliovalent doping av oksidene (innføring av ioner med ulik valens, og dermed flere ladningsbærere) kan føre til økt ledningsevne og bedre elektriske egenskaper. Samtidig har det blitt vist at slike dopanter kan medføre økt tap av eksiterte ladningsbærere som følge av rekombinasjon. Det er derfor viktig å ha en grunnleggende forståelse av de ulike materialenes optiske og elektriske egenskaper for å kunne utvikle bedre og mer egnede fotoanoder.

Norby [11] har i nyere tid foreslått at en faststoffelektrolytt (for eksempel en protonleder) kan anvendes i stedet for en vandig elektrolytt. Dette fjerner det vandige miljøet fra den fotoelektrokjemiske cellen, og kan dermed medføre at flere av de konvensjonelle halvlederne blir stabile over tid. Samtidig er det antatt at økt temperatur og reaktanter i gassfase vil bidra til å minke energien som kreves for å splitte vann.

Blant de mer egnede kandidatene som fotoanode i en fotoelektrokjemisk celle er Fe_2O_3 , som har et godt egnet båndgap for hydrogenproduksjon på omtrent 2 eV. Imidlertid har det blitt vist at mobiliteten til ladningsbærerne, og da spesielt for hull, er for lav for å oppnå en god utnyttelse av de absorberte fotonene [12]. Dette fører til økt varmetap og lav energikonvertering. De siste 50 årene har det blitt gjort flere studier på de elektriske egenskapene til Fe_2O_3 , hvor flere studier har vist at materialet intrinsisk er en elektronleder med ladningsbærerne lokalisert på reduserte jernioner (Fe^{2+}) [13]. I motsetning til andre mer konvensjonelle halvledere hvor elektronene er ansett å være i en slags elektronsky hvor de kan beveges fritt, fører dette til at elektronene beveger seg gjennom materialet med en såkalt aktivert

hoppemekanisme. Dette medfører en lavere mobilitet enn hva som er ønskelig for halvledere, og påvirker dermed de fotoelektrokjemiske egenskapene til Fe_2O_3 . Elektronhull har utvist liknende oppførsel i flere studier, men der har det vært større diskrepans mellom de rapporterte verdiene for aktiveringsenergi for hulltransport [14-17].

1.3 MÅL OG METODE

Grunnleggende forståelse av de elektriske egenskapene og defektstrukturen til Fe_2O_3 er viktig for å oppnå en bedre forståelse av mekanismene som begrenser materialets halvlederegenskaper. Denne oppgaven vil derfor ta for seg de elektriske egenskapene til donor- og akseptordopet Fe_2O_3 som funksjon av temperatur, $p\text{O}_2$ og $p\text{H}_2\text{O}$ for å skape et fullstendig bilde av defektstrukturen og transportmekanismer i materialet. Anoder i fotoelektrokjemiske celler er tenkt å operere i vandige omgivelser, omgitt av protoner løst i en elektrolytt. Det har, så vidt forfatteren kjenner til, ikke vært rapportert noen studier på protoner i Fe_2O_3 . Ettersom interstitielt hydrogen har blitt påvist i liknende korundstrukturer vil et delmål for denne oppgaven være å undersøke hvorvidt hydrogen løses i Fe_2O_3 og bidrar signifikant til materialets ledningsevne og defektstruktur.

For å få et innblikk i de begrensende faktorer for fotostrøm og effektivitet i fotoelektrokjemiske celler basert på Fe_2O_3 , vil donordopede prøver karakteriseres i et fotoelektrokjemisk oppsett med og uten belysning som funksjon av spenning. Videre vil et mål for oppgaven være å koble de fotoelektrokjemiske og elektriske resultatene for å danne et helhetlig bilde av de ulike defektenes innvirkning på effektiviteten av Fe_2O_3 som en fotoanode

2 TEORI

2.1 DEFEEKTJEMI

I det følgende vil teorien vedrørende defektkjemi gjennomgå. Store deler av teorien er hentet fra *Defects and Transport in Crystalline Solids* av Kofstad og Norby [18]. Andre referanser vil bli oppgitt i teksten. Fe_2O_3 vil gjennomgående anvendes som illustrerende eksempel.

Et krystallinsk materiale er satt sammen av atomer, eller grupper av atomer, i en periodisk ordning som til sammen danner en krystallinsk struktur. Ved og rundt det absolutte nullpunkt vil gitteret være perfekt, og alle atomer vil sitte på sine respektive gitterposisjoner. Ved reelle temperaturer over nullpunktet vil det til enhver tid være avvik fra den perfekte krystallinske ordningen. Dette betegnes som defekter i krystallstrukturen og vil beskrives i mer detalj i dette avsnittet.

Defekter klassifiseres ofte ut i fra deres romlige utstrekning, og deles inn i 0-, 1-, 2- og 3-dimensjonale defekter. 3-dimensjonale defekter har som navnet tilsier en utstrekning i alle dimensjoner. Et eksempel på en slik defekt kan være segregering av en sekundærfase inne i en krystall. En korn grense i et polykrystallinsk materiale kan være et eksempel på en 2-dimensjonal defekt, mens en dislokasjon i krystallgitteret er et eksempel på en 1-dimensjonal defekt. 0-dimensjonale defekter, også kalt punktdfekter, er defekter lokalisert på eller rundt en gitterposisjon i krystallstrukturen. Dette kan for eksempel være en oksygenvakans, et substitusjonelt fremmedatom i gitteret eller et interstitielt ion i strukturen. I tillegg finnes det elektroniske defekter, som kan være lokaliserte eller delokaliserte elektroner og elektronhull som kan bidra til elektronisk ledningsevne i materialet. De mest relevante defektene for denne oppgaven er elektroniske defekter og punktdfekter.

I denne oppgaven benyttes Kröger-Vink notasjonen først beskrevet og utviklet av F.A. Kröger og H.J. Vink [19]. En defekt vil med denne notasjonen beskrives på formen S_p^l , hvor S angir det aktuelle speciet, p angir hvilken plass i gitterstrukturen speciet opptar, og l angir hva den effektive ladningen til speciet er. Den effektive ladningen beregnes ut fra hvilken ladning strukturen forventer på gitterplassen og hvilken ladning som faktisk er der. For eksempel vil Mg^{2+} på Fe^{3+} -plass ha en effektiv ladning på -1 . Tabell 2.1 viser noen av defektene som vil anvendes i denne oppgaven.

Tabell 2.1 - En liste over noen av de mest brukte defektene i denne oppgaven

Defekt	Notasjon
Elektron	e'
Elektronhull	h^\bullet
Oksygenvakans	$v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$
Magnesium på jernplass	Mg_{Fe}'

I følge elektronøytralitetsprinsippet må det være like mange negative som positive ladninger totalt i systemet. For Fe_2O_3 kan den totale elektronøytraliteten skrives som [20]:

$$h^\bullet + 2[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + 3[\text{Fe}_i^{\bullet\bullet\bullet}] = e' + 3[v_{\text{Fe}}^{\prime\prime\prime}] + 2[\text{O}_i^{\prime\prime}] \quad (2.1)$$

Det er ofte nyttig å gjøre noen antagelser om defektstrukturen for å beskrive en forenklet elektronøytralitet. For eksempel kan en antagelse være at materialet er dominert av oksygenvakanser og elektroniske defekter. Den forenklete elektronøytraliteten vil da bli

$$h^\bullet + 2[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = e' \quad (2.2)$$

2.1.1 PUNKTDEFEKTER OG ELEKTRONISKE DEFEKTER I Fe_2O_3

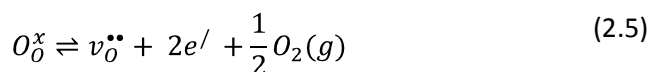
Intrinsiske defekter i strukturen er defekter dannet uten reaksjon med omgivelsene. Slike defekter endrer ikke den naturlige støkiometrien i materialet, og bidrar kun til å øke irregulariteten i strukturen. Eksempler på intrinsiske defektreaksjoner er vist i likevektene under.



Likning (2.3) er en såkalt Schottky-defekt, mens likning (2.4) er defektlikningen for intrinsisk ionisasjon av et elektron-hull-par.

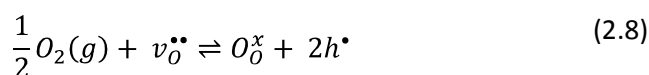
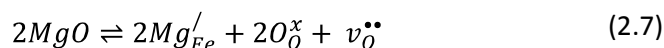
Defekter som dannes ved en reaksjon med omgivelsene, vil kunne føre til en endring i støkiometrien i materialet. Et eksempel på dannelsen av en slik defekt er vist i likning (2.5), der et oksygen i strukturen omdannes til oksyngass og etterlater seg én oksygenvakans og to ladningskompenserende elektroner. Materialet vil her få en

understøikiometri av oksygen. Elektronene kan enten befinne seg som frie elektroner i ledningsbåndet, eller lokalisert på ett jernatom som vist i likning (2.6).



Så langt har kun det rene oksidet og dets defekter som er dannet ved intern uorden eller en interaksjon med omgivelsene blitt diskutert. Bevisst innføring av fremmedatomer som går inn i strukturen og endrer egenskapene til et materiale kalles doping. Dersom mengden av tilsatt dopant er under løseligheten i oksidet, kan det antas at alt tilsatt fremmedmateriale løses i vertsstrukturen. Dermed vil konsentrasjonen av løst dopant i oksidet være konstant og uavhengig av temperatur og atmosfære. Likevektene (2.9) og (2.7) vil da være forskjøvet helt mot høyre. Er derimot konsentrasjonen av dopant i nærheten av eller større enn løseligheten, vil det dannes en likevekt mellom den substituerte dopanten og en sekundærfase (for eksempel MgO eller $MgFe_2O_4$ for overskudd av magnesium i Fe_2O_3). Det er normalt ønskelig å holde konsentrasjonen under løseligheten, slik at konsentrasjonen av dopant er kjent og konstant.

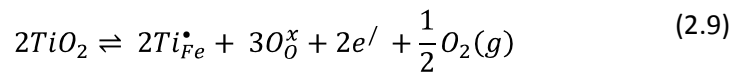
Hvis ionet som tilsettes har en annen valens enn det ionet det substituerer for i krystallgitteret, kalles prosessen aliovalent doping. For at et fremmedion skal kunne substitueres effektivt inn i et materiale, bør det ha lignende ionisk radius for å passe best mulig inn i strukturen. Fe_2O_3 kan for eksempel dopes med det lavere valente kationet Mg^{2+} . Dette er kalt akseptordoping og er beskrevet i likning (2.7).



Mg^{2+} går inn i strukturen på Fe^{3+} sin plass i strukturen, og får en effektivt negativ ladning. Denne ladningen kompenseres i dette tilfellet av en oksygenvakans, og en irregularitet i strukturen vil dannes. Det kan også observeres fra likning (2.8) at oksygenpartialtrykket vil være bestemmende for hvorvidt elektronhull eller oksygenvakanser vil kompensere akseptoren. Forskyvningen av likning (2.8) i standardtilstanden er i stor grad avhengig av båndgapet til materialet. Et lavt

båndgap favoriserer flere elektroniske defekter, mens et stort båndgap favoriserer ioniske punktdefekter [21].

I motsatt fall kan materialet donordopes med et høyere valent kation, for eksempel Ti^{4+} på Fe^{3+} -plass som beskrevet i likning (2.9). Den kompenserende defekten kan være elektroner, og hvert innførte Ti-atom i krystallen vil da tilføre ett elektron som kan bidra til ledningsevnen.



2.1.2 LIKEVEKTER, TERMODYNAMIKK OG PARTIALTRYKKAVHENGIGHETER

I defektkjemien brukes det likevektsuttrykk for å beskrive defektkonsentrasjonenes partialtrykk- og temperaturavhengighet. Med utgangspunkt i den generelle defektlikevekten vist i likning (2.10), kan uttrykk for de ulike avhengighetene utledes.



For en slik reaksjon kan et uttrykk for endringen i Gibbs energi settes opp

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \quad (2.11)$$

, der ΔG^0 er endringen i Gibbs energi i standardtilstanden, dvs. alle aktiviteter lik 1, og a_C^c er aktiviteten til komponent C opphøyd i likevektskoeffisienten c . Settes dette sammen med uttrykket for likevektskonstanten K til reaksjonen får man følgende uttrykk.

$$K = \left(\frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \right)_{\text{likevekt}} \quad (2.12)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.13)$$

Denne likevektskonstanten relaterer aktivitetene til produkt og reaktanter i en reaksjon ved likevekt. For å finne temperaturavhengigheten til likevektskonstanten kan likning (2.13) løses for K :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad (2.14)$$

Temperaturavhengigheten til K er gitt av endringen i standardentalpi for den gjeldende reaksjonen. ΔS^0 er her endringen i den vibrasjonelle entropien ved standardtilstand. Den konfigurasjonelle entropien som beskriver graden av uorden i strukturen er innlemmet i likevektskonstanten K . De termodynamiske dataene ΔH og ΔS kan dermed bestemmes ved å plote $\ln(K)$ mot $1/T$ i et såkalt Van't Hoff plott. Da vil stigningstallet til grafen være gitt av $-\frac{\Delta H^0}{R}$; og $\frac{\Delta S^0}{R}$ vil være krysningspunktet med y-aksen.

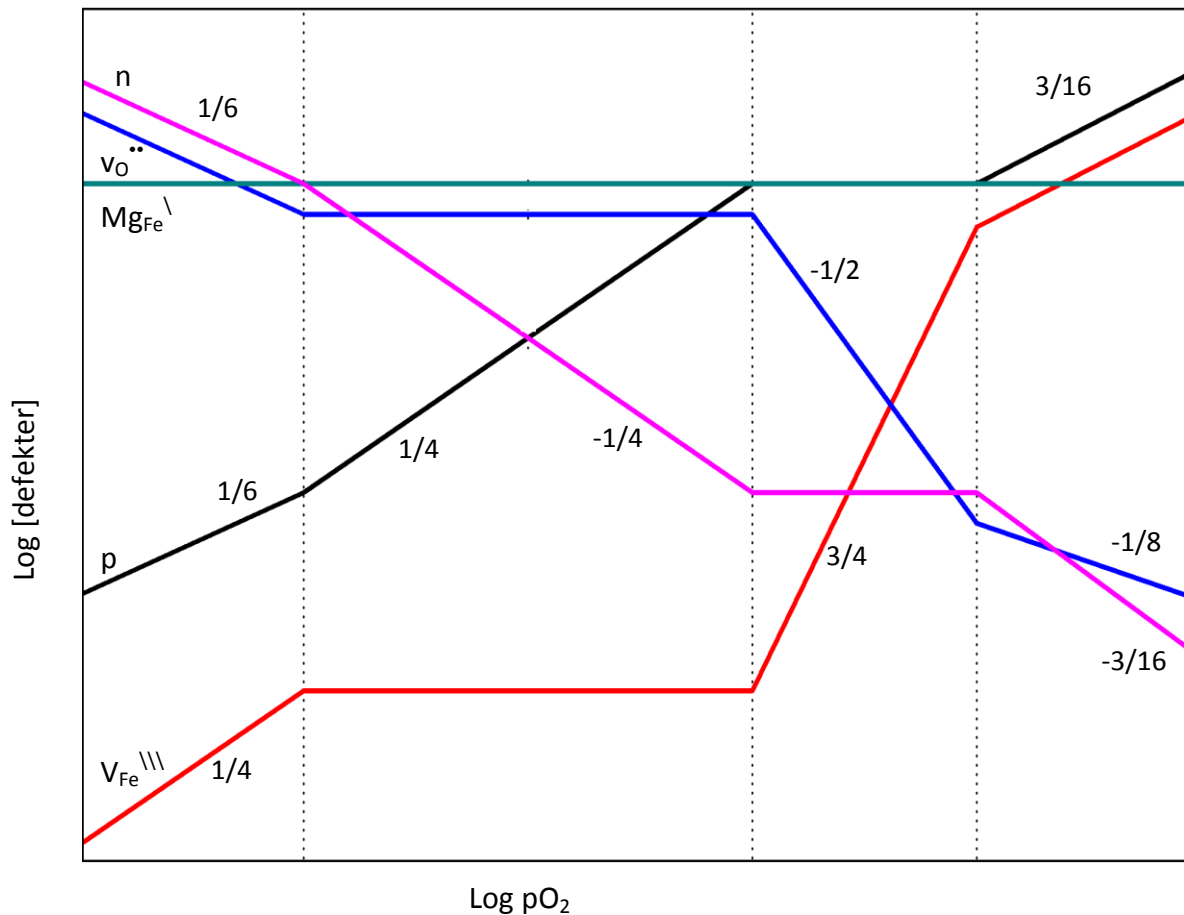
For å finne ut hvordan en gitt defektkonsentrasjon avhenger av for eksempel oksygenpartialtrykket (herfra kalt p_{O_2}) anvendes likning (2.12). I eksemplet under er denne likningen anvendt på dannelsen av oksygenvakanser beskrevet tidligere i likning (2.5).

$$K_{v_o} = \left(\frac{[v_o^{\bullet\bullet}] n^2 p_{O_2}^{1/2}}{[O_o^x]} \right)_{likevekt} \quad (2.15)$$

Løst for n :

$$n = \left(\frac{K_{v_o} [O_o^x]}{[v_o^{\bullet\bullet}]} \right)^{1/2} p_{O_2}^{-1/4} \quad (2.16)$$

Dersom konsentrasjonen til oksygenvakanser er konstant (som for eksempel når den er ladningskompenserende for en dopant) og uavhengig av partialtrykket til oksygen, kan det merkes at elektronkonsentrasjonen er eksponentielt avhengig av oksygenpartialtrykket. Ved å anvende denne framgangsmåten for ulike antagelser om den dominerende forenklede elektronøytraliteten, kan p_{O_2} -avhengighetene til de ulike defektene beregnes. Et plott av logaritmen til alle beregnede defektkonsentrasjoner mot logaritmen til p_{O_2} kalles et Brouwerdiagram. Et eksempel på dette for akseptordopet Fe_2O_3 er vist i Figur 2.1. Utledningen av denne, samt Brouwerdiagram for p_{H_2O} er vist i Appendiks.



Figur 2.1: Brouwerdiagram for Mg-dopet Fe_2O_3 mot $p\text{O}_2$

DEFKASSOSIASJON

Defekter med ulik ladning tiltrekkes av Coulombkrefter. Dette kan føre til at ulike defekter i et materiale bindes sammen og danner såkalte defektassosierte [18]. Slike defekter kan for eksempel være én oksygenvakans som tiltrekker seg to akseptorer og danner et nøytralt kompleks. Det antas at defektkomplekser ikke er mobile, og at de dermed kan fungere som fellesentre for ladningsbærere i materialet. I tilfellet for oksidionledere vil komplekset i eksemplet ovenfor fange én oksygenvakans, som nå vil være immobil og ikke kan bidra til ledningsevnen i materialet.

2.2 ELEKTRISK LEDNINGSEVNE

Ledningsevnen til et materiale beskriver materialets evne til å transportere ladning under påvirkning av en ytre kraft. Dersom den ytre kraften er et elektrisk felt over materialet vil det skapes en strøm av ladede partikler, gitt av konsentrasjonen og mobiliteten til hver ladningsbærer, samt størrelsen på det elektriske feltet. Strømtettheten i et elektrisk felt E fra species i er gitt i likning (2.17),

$$i_i = z_i e c_i u_i E = \sigma_i E \quad (2.17)$$

hvor i_i er strømtettheten av species i , c_i er konsentrasjonen til speciet, u_i og σ_i er hhv. ladningsbærerens mobilitet og ledningsevne. Ledningsevnen til et gitt species er definert som produktet av ladning, konsentrasjon og mobilitet:

$$\sigma_i = z_i e c_i u_i \quad (2.18)$$

For å finne den totale ledningsevnen til et materiale kan alle de individuelle ledningsevnene summeres:

$$\sigma_{tot} = \sum_i \sigma_i \quad (2.19)$$

Fe_2O_3 er primært en elektrisk leder, og det legges derfor hovedvekt på transport av elektroner og elektronhull. Den totale ledningsevnen i materialet kan dermed uttrykkes

$$\sigma_{tot} = \sigma_n + \sigma_p = e n u_n + e p u_p \quad (2.20)$$

hvor σ_n og σ_p er hhv. ledningsevnen til elektroner og hull, n og p er elektron- og hullkonsentrasjonen, mens u_n og u_p er mobiliteten til hull og elektroner. Det er ofte antatt at én av ladningsbærerene vil være dominerende, og dette kan bestemmes ut fra defekstrukturen og de tilhørende likevektsuttrykkene beskrevet tidligere i oppgaven.

MOBILITET

Mobiliteten, μ , til et ladet species beskriver dets evne til å forflytte seg gjennom et spesifikt materiale. Ioner i et krystallinsk materiale vil ha en aktivert mobilitetsmekanisme, hvor mobilitetsentalpien ΔH_{mob} er gitt av energilandskapet i strukturen:

$$\mu = \frac{\mu_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_{mob}}{kT}\right) \quad (2.21)$$

Den pre-eksponentielle faktoren vil være avhengig av sannsynligheten for at ionet forsøker å hoppe til en ledig plass i strukturen, samt forsøksfrekvensen. Elektroner og elektronhull anses derimot ofte å være frie ladningsbærere i en såkalt elektronsky. Deres mobilitetsmekanisme antas dermed ikke å være aktivert, og vil kun begrenses av kollisjoner innad i materialet. Ved lave temperaturer vil kollisjonene være dominert av gittervibrasjon, mens det ved høye temperaturer vil være kollisjon med urenheter i strukturen som vil være begrensende.

I ioniske oksider er imidlertid elektroner og elektronhull ofte ansett å være sterkt lokalisert i strukturen, kalt små polaroner. Små polaroner vil i likhet med ioniske ladningsbærere inneha en aktivert hoppemekanisme for mobilitet, der det kreves en gitt energi for å hoppe fra én gitterplass til en annen.

KONSENTRASJON

I en konvensjonell intrinsisk halvleder antas det at alle elektroner og elektronhull som bidrar til ledningsevne i et materiale er dannet ved intrinsisk ionisasjon, og følgende konsentrasjonsuttrykk er gjeldende.

$$n = p = K_i^{\frac{1}{2}} = (N_C N_V)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (2.22)$$

K_i er likevektskonstanten for intrinsisk ionisasjon beskrevet i likning (2.4), N_C og N_V er den effektive tilstandstettheten i hhv. ledningsbåndet og valensbåndet til materialet, E_g er båndgapet og k er Boltzmanns konstant. Det kan være verdt å merke seg at N_C og N_V er temperaturavhengige og antatt å variere med $T^{3/2}$. Settes dette inn i (2.20) får vi et uttrykk for den totale ledningsevnen i en intrinsisk halvleder.

$$\sigma_{tot} = \sigma_n + \sigma_p = e(N_C N_V)^{\frac{1}{2}}(u_n + u_p) \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (2.23)$$

Dersom en prøve har blitt dopet med et høyere valent kation, som for eksempel Ti^{4+} for Fe^{3+} , vil situasjonen være litt annerledes. Dersom det antas at konsentrasjonen av tilført dopant er lavere enn løselighetsgrensen for systemet $TiO_2-Fe_2O_3$, og at hvert tilførte Ti-ion danner ett elektron vil konsentrasjonen av elektroner være lik dopantkonsentrasjonen, N_d . Følgende forenklete elektronøytralitetsbetingelse gjelder da:

$$n = N_d \quad (2.24)$$

Konsentrasjonen av elektroner vil være mye høyere enn hullkonsentrasjonen, og den totale ledningsevnen vil være gitt av elektronledningsevnen.

$$\sigma_{total} = \sigma_n = eu_n n = eu_n N_d \quad (2.25)$$

Ved økende temperatur vil konsentrasjonen av andre defekter øke, og på et punkt vil konsentrasjonen av elektroner bli større enn donorkonsentrasjonen, for eksempel som følge av intrinsisk ionisasjon. I så tilfelle kan følgende forenklete elektronøytralitet antas:

$$n = N_d + p \quad (2.26)$$

Det kan også være andre negative og positive defekter i strukturen, men det antas at de vil være minoritetsdefekter og neglisjeres derfor i denne modellen. Ved å ta utgangspunkt i likning (2.26) og massevirkningsloven ($np = K_i$) kan konsentrasjonen av elektroner utledes.

$$n = N_d + \frac{K_i}{n} \quad (2.27)$$

$$n^2 - N_d * n - K_i = 0 \quad (2.28)$$

$$n = \frac{N_d}{2} + \frac{\sqrt{(N_d^2 + 4 * K_i)}}{2} \quad (2.29)$$

Ved å anvende uttrykket for likevektskonstanten som ble brukt i likning (2.14) kan temperaturavhengigheten til elektronkonsentrasjonen uttrykkes på følgende måte.

$$n = \frac{N_d}{2} + \frac{\sqrt{\left(N_d^2 + 4 * N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)\right)}}{2} \quad (2.30)$$

I denne utledningen har det blitt antatt at den intrinsiske ionisasjonen av elektron-hull-par vil ved høye temperaturer gi en høyere konsentrasjon av elektroner enn dopantkonsentrasjonen. Skal dette gjelde vil også konsentrasjonen av hull ikke lenger være neglisjerbar. En liknende framgangsmåte med samme antagelser og forutsetninger gir følgende uttrykk for elektronhullkonsentrasjonen:

$$p = -\frac{N_d}{2} + \frac{\sqrt{\left(N_d^2 + 4 * N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)\right)}}{2} \quad (2.31)$$

En liknende framgangsmåte har blitt anvendt i delkapittel 6.1.2 for å beregne ladningsbærerkonsentrasjoner i Mg-dopet Fe_2O_3 , med utgangspunkt i den forenklete elektronøytraliteten beskrevet i likning (2.32).

$$[Mg_{Fe}^{\bullet}] = 2[v_O^{\bullet\bullet}] + p \quad (2.32)$$

2.3 IMPEDANSSPEKTROSKOPI

Et av de kraftigste verktøyene vi har for å karakterisere polykrystallinske materialer og deres elektriske egenskaper er impedansspektroskopi. Ved å bruke denne metoden kan ledningsevnebidrag fra bulk og korgrense studeres hver for seg. Teorien vedrørende impedansspektroskopi vil i stor grad baseres på *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications* av Barsoukov og MacDonald [22].

2.3.1 VEKSELSTRØM OG IMPEDANS

Spenningen og strømmen til en vekselstrøm vil variere med tid. Spenningen vil være gitt av amplituden, U_0 , og vinkelfrekvensen, ω .

$$U = U_0 \sin(\omega t) \quad (2.33)$$

I dette tilfellet er det en sinusspenning som er beskrevet, som vil gi opphav til en sinusstrøm. Dersom kretsen inneholder kapasitive eller induktive kretselementer vil strømmen få en faseendring, θ , i forhold til spenningen:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (2.34)$$

Impedans beskriver forholdet mellom spenning og strøm i en vekselstrømkrets, i tillegg til fasevinkelen mellom disse. Impedans er dermed en utvidet beskrivelse av Ohms lov, der motstanden i en likestrømkrets er definert som forholdet mellom spenning og strøm. Ved impedansmålinger kan det ofte være nyttig å se på vekselstrøm som sammensatt av to komponenter. Én av komponentene er i fase med spenningen, og den andre er 90° ute av fase. Impedansen deles dermed inn i en reell del kalt resistans (R), og en imaginær del kalt reaktans (X). Hver av disse er gitt av spenningen delt på strømkomponenten henholdsvis i og ute av fase. Den totale impedansen kan da beskrives som et komplekst tall:

$$Z^* = R + jX \quad (2.35)$$

En elektrisk krets kan i hovedsak bestå av tre grunnleggende elementer; en motstand, en kondensator og en spole. Et generelt skille baseres på at transport gjennom en ideell motstand gir varmeutveksling, mens det ikke er slik for en ideell kondensator eller spole.

Impedansen kan videre beskrives ved bruk av kartesiske koordinater, med den reelle delen på x-aksen, og den imaginære delen på y-aksen. Resistansen gjennom en motstand er frekvensuavhengig og beskriver transport av ladning der strøm og spenning er i fase. Reaktans kan beskrives som ladningstransport uten varmeutvikling, som i en ideell kondensator. Kapasitansen til en kondensator beskriver dens evne til å lagre ladning, og øker proporsjonalt med frekvensen. Impedansen til en kondensator vil dermed kun ha en imaginær komponent. I en spole vil en vekselstrøm sendt gjennom lederen sette opp et magnetfelt rundt lederen, og dette vil indusere en spenning over lederen. Spenningen vil da være faseforskjøvet 90° i forhold til strømmen. Impedansen til en spole vil kun ha en frekvensavhengig, imaginær komponent.

En motstand, en kondensator og en spole koblet sammen i serie vil gi følgende uttrykk for impedansen:

$$Z^* = R - \frac{j}{\omega C} + j\omega L \quad (2.36)$$

R er her resistansen gjennom en motstand, impedansbidraget fra kondensatoren er $\frac{1}{\omega C}$ og fra spolens reaktans er gitt av ωL . Dersom en motstand og en kondensator, med impedansuttrykk som beskrevet ovenfor, kobles sammen i parallell, kan deres elektriske respons enklere uttrykkes ved hjelp av admittans. Admittans, det inverse av impedans, består av en reell del, konduktans(G), og en imaginær del, susceptans(B):

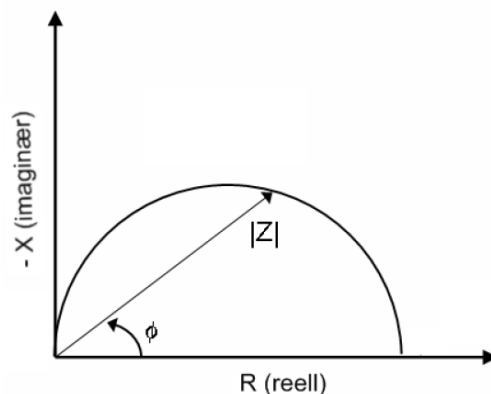
$$1/Z^* = Y^* = G + jB = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (2.37)$$

2.3.2 IMPEDANSSPEKTROSKOPI

I impedansspektroskopi er det vanlig å gjennomføre målinger av ledningsevnen til et materiale ved forskjellige frekvenser, også kalt et impedanssveip. Ved å tilskrive systemet som måles en ekvivalent krets, kan resultatene modelleres for de ulike

kretselementene. En ekvivalent krets er en kombinasjon av kretselementer som representerer forskjellige deler av prøven, og gir den samme elektriske responsen.

En vanlig representasjon av bulk og korngrense i et polykrystallinsk materiale er en parallellkobling av en kondensator og en motstand (R_iC_i). Et sveip av en slik kobling presenteres ofte i et Nyquist-diagram; et plott av $-X$ mot R for alle frekvenser. Når den elektriske responsen til en RC-kobling plottes i et Nyquist-diagram vil det resultere i en halvsirkel som vist i Figur 2.2. Årsaken til halvsirkelformen kan forklares av frekvensresponsen til kretsen. Ved frekvens lik null vil kondensatoren opptre som en ideell isolator, og det vil kun være resistansen fra motstanden i kretsen som bidrar til impedansen. Ved økende frekvens vil kondensatoren begynne å lede ladning, og den imaginære delen av impedansen vil øke. Ved uendelig høy frekvens vil kretsen kortslutte ettersom kondensatoren blir en ideell leder. Impedansen vil da være lik null og vi befinner oss i origo. Toppen av halvsirkelen representerer punktet der bidraget fra den reelle og den imaginære delen (dvs. hhv. fra motstanden og kondensatoren) er like stort. Dette punkt kalles koblingens karakteristiske frekvens, og er gitt av $1/RC$.



Figur 2.2: Eksempel på et Nyquistdiagram, hvor vinkelen angir faseforskyvningen, og lengden på vektoren angir den absolutte impedansverdien for en gitt frekvens.

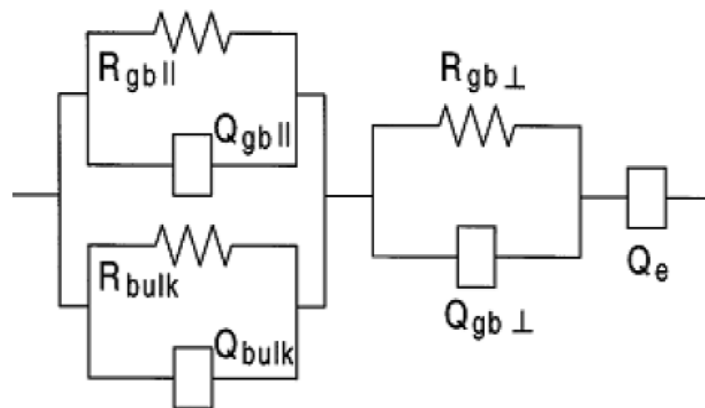
Polykrystallinske materialer vil alltid bestå en rekke korn og korngrenser. Det er vanlig praksis å tilskrive korn og de tilhørende korngrensene som en seriekobling av to RC-elementer. I et Nyquist-diagram vil dette komme til syne ved en ny halvsirkel for korngrensene ved lavere frekvenser enn bulkhalvsirkelen. Det kan også observeres bidrag ved enda lavere frekvenser som kan tilskrives elektrodens kontakt med prøven.

Den karakteristiske frekvensen nevnt ovenfor antas å ha en temperaturavhengighet, kun gitt av endring i ledningsevne. Ved økende eller synkende ledningsevne ved varierende temperatur vil dermed den karakteristiske frekvensen til systemet variere. Dersom målingene gjennomføres ved en konstant frekvens kan det tenkes

at målepunktet flytter seg fra én halvsirkel til en annen. Et impedanssveip vil kunne avdekke hvorvidt resultatene kan tilskrives den ønskede prosessen.

2.3.3 MURSTEINSMODELLEN

For å kunne tilskrive ulike deler av impedanssveip til ulike prosesser anvendes en modell kalt mursteinsmodellen. Der antas et polykrystallinsk materialer å bestå av mursteinsformede korn separert av korngrensene. Korngrensene vil dermed gå langs med, og vinkelrett på, retningen for transport av ladning. Basert på dette kan det antas at en ekvivalent krets bestående av parallell transport *gjennom* korngrensene, transport *over* korngrensene og transport *gjennom* bulk. Dette er vist i Figur 2.3.



Figur 2.3: Ekvivalent krets for et system basert på mursteinsmodellen, hentet fra ref [23].

Videre kan det antas at den spesifikke ledningsevnen i bulk er større enn for korngrensene, samt at tykkelsen på korngrensene er mye mindre enn tykkelsen på kornene. I så tilfelle vil ledningsevnen assosiert med de høye frekvensene (første halvsirkel i Nyquist-diagrammet) være lik ledningsevnen i bulk. Dermed vil mesteparten av ladningstransporten foregå i bulk, og to halvsirkler skal kunne observeres, hvor den ved lavest frekvens tilsvarer korngrensene.

I motsatt tilfelle, hvor den spesifikke ledningsevnen i korngrensene er større eller lik den for bulk, vil det kun observeres én halvsirkel. Denne antas å ha sin opprinnelse fra transport i bulk, parallell transport i korngrensene, eller en kombinasjon av disse. I alle tilfeller vil kapasitansen være gitt av bulk-kapasitansen.

2.4 VAN DER PAUW 4-PUNKTSMETODE

Van der Pauw beskrev i 1958 en metode for å måle resistiviteten og hall-effekten til prøver med vilkårlig form [24, 25]. Metoden anvender fire ohmske punktelektroder plassert langs ytterkanten av prøven. Det kreves at prøven ikke har isolerte hull og at den har homogen tykkelse. Van der Pauw anvender disse kriteriene for å kalkulere resistiviteten uten å vite strømforløpet gjennom prøven.

De fire kontaktpunktene plasseres så symmetrisk som mulig, slik at avstanden mellom alle elektrodene er tilnærmet lik. Figur 2.4 viser oppsettet for en slik måling, med 4 punkter i sekvensiell rekkefølge. Dersom strøm sendes gjennom prøven fra kontakt 1 til 2, kan potensialforskjellen mellom punkt 3 og 4 måles (Figur 2.4a). Ohms lov kan anvendes for å beregne resistansen:

$$R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}} \quad (2.38)$$

Videre kan kontaktene roteres 90° med klokken, som vist i Figur 2.4b, og en motstand til kan måles:

$$R_{23,41} = \frac{U_{41}}{I_{23}} \quad (2.39)$$

Van der Pauw viste at de målte resistansene kan relateres til prøvens resistivitet via følgende uttrykk;

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{12,34}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{23,41}\right) = 1 \quad (2.40)$$

hvor d er prøvens tykkelse og ρ er resistiviteten. Likning (2.40) lar seg vanskelig løses analytisk, og det er derfor vanlig å finne resistiviteten ved å anvende en numerisk metode.

Van der Pauw-målinger er vanligvis anvendt på prøver med høy ledningsevne, ettersom den beregnede resistansen ikke vil påvirkes av kontaktmotstanden mellom elektrode og prøve. Målinger med 4-punktsmetoden skal gi høy nøyaktighet og reproduserbarhet, spesielt hvis det anvendes resiproke målinger¹ og reversert polaritetsmålinger². Slike målinger kan gjennomføres med AC eller DC-strøm, og begge gir summen av bulk- og korn grensemotstanden.

¹ Strøm og spennings-elektrodene byttes om, og den målte resistanses beregnes som gjennomsnittet av de to målingene.

² Polariteten på strømkilden og voltmeteret reverseres for å finne gjennomsnittet over to målinger.



Figur 2.4: En tablettformet prøve med 4 kontaktpunkter for Van der Pauw-målinger. Resistansen måles ved å kjøre en gitt strøm mellom to punkter, og måle motstanden over de to andre. Gjøres dette i to retninger, som i a) og b), kan en nøyaktig resistans beregnes.

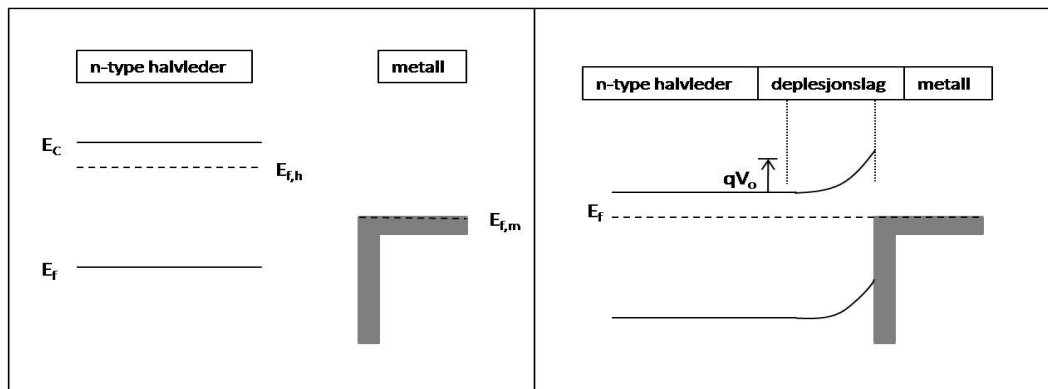
2.5 HALVLEDERTEORI

Halvledere er en gruppe materialer definert ved at de er isolerende ved lave temperaturer, og blir mer elektrisk ledende ved økende temperatur. De kjennetegnes ved at de ved 0 K har et valensbånd helt fylt med elektroner, et ledningsbånd tomt for elektroner og et båndgap, E_g , med forbudte tilstander mellom disse [8]. Ved økende temperaturer vil det være en økende sannsynlighet for at et gitt elektron befinner seg i ledningsbåndet og kan bidra til ledningsevnen. Ferminivået til en halvleder, også kalt det kjemiske potensialet til elektroner, angir fordelingen av elektron- og hullkonsentrasjonen i materialet. Dersom halvlederen er udopet, og alle eksiterte elektroner etterlater et hull i valensbåndet, vil ferminivået ligge midt mellom valens- og ledningsbåndet, dvs. $n = p$. Doping av en halvleder kan betraktes som innføring av nye tilstander i båndgapet. Avstanden fra ledningsbåndet (eller valensbåndet) angir hvor mye energi som kreves for å frigjøre et elektron fra donortilstanden. Dersom denne energien er liten, kalles tilstanden en grunn dopant, ettersom denne vil føre til et elektron i ledningsbåndet ved de fleste temperaturer. Dersom donortilstanden er lenger unna ledningsbåndet, kalles det en dyp donor. Dersom en donor gir fra seg et elektron til ledningsbåndet vil det føre til en økning av ferminivået, ettersom ladningsfordelingen nå er forskjøvet mot flere elektroner.

En annen måte å innføre ladningsbærere til ledningsbåndet, er ved belysning av halvlederen med fotoner som har energi større enn båndgapet. Det vil da være en gitt sannsynlighet for at fotonet absorberes i materialet og frigjør energien ved å eksitere et elektron fra valensbåndet opp til ledningsbåndet, og etterlate et hull i valensbåndet. Det skilles ofte mellom indirekte og direkte båndgap for halvledere. For et direkte båndgap er tilstanden i valensbåndet og ledningsbåndet forbundet med samme plassering i k-rommet. Et indirekte båndgap er derimot forbundet med en forskyvning i k-rommet mellom valens- og ledningsbåndet. For at et foton skal kunne absorberes av et indirekte båndgap, må også bevegelsesenergien endres ved

fononinteraksjon. Sannsynligheten for absorpsjon i et direkte båndgap er derfor større enn for et indirekte. Et eksitert elektron-hull-par (EHP) vil etter en gitt tid rekombinere³, dersom de ikke blir separert og trukket ut i en ytre krets.

Dersom en halvleder settes i kontakt med et metall med et annet ferminivå vil elektroner transporteres fra materialet med høyest til lavest ferminivå, helt til nivåene er utjevnet og like i begge materialer. Dette kan sees på som en likevektsreaksjon, som går i én retning til det kjemiske potensialet er likt på begge sider. Det vil dannes et underskudd av elektroner i området ved overflaten av halvlederen, kalt deplesjonslaget. Denne ladningsfordelingen innad i halvlederen gir opphav til en avbøyning av energibåndene i deplesjonslaget, som vist i Figur 2.5. Potensialforskjellen mellom bulk og overflaten til halvlederen kalles en Schottky-barriere.

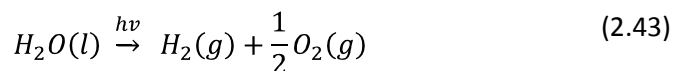
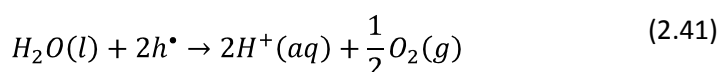


Figur 2.5: Båndstruktur for en halvleder, og en kontakt mellom halvleder og metall. qV_0 er potensialforskjellen over deplesjonslaget, E_C og E_V er hhv lednings- og valensbåndet, mens $E_{F,h}$ og $E_{F,m}$ er ferminivået i halvleder og metall. Basert på ref. [8].

³ Dette er avhengig av levetiden til ladningsbærerene, τ , som igjen avhenger av mobiliteten og den termiske energien.

2.6 FOTOELEKTROKJEMI

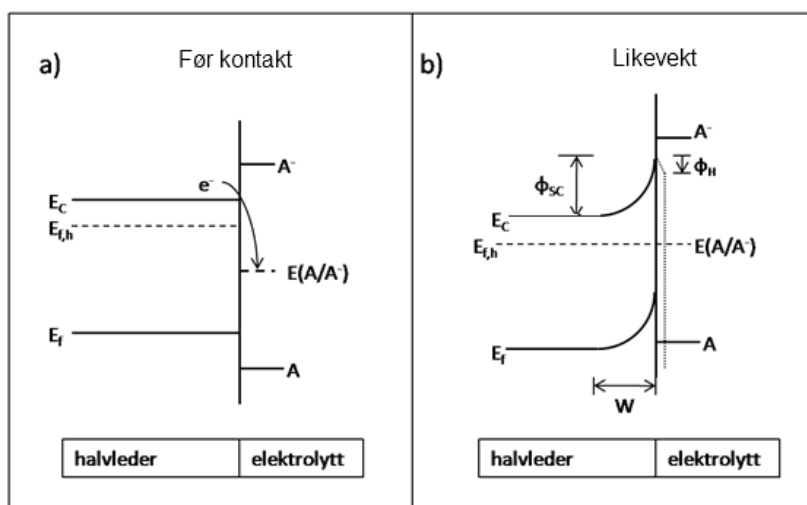
Fotoelektrokjemi, herfra kalt PEC, er en fellesbetegnelse for et vitenskapsområde som kobler den fysiske viten innen solenergi og fotovoltaisk teori med kunnskapen kjemikere har innen elektrokjemi [26]. Målet med fotoelektrokjemiske celler er å omdanne solenergi til anvendbar energi, for eksempel kjemisk eller elektrisk energi. I fotoelektrokjemiske celler for vannsplitting anvendes de innkommende fotonene til å drive en redoksreaksjon som splitter vann til hydrogen og oksygen (likning (2.43)). En slik celle er i hovedsak basert på en fotoaktiv halvleder nedsenket i en vandig elektrolytt. Halvlederen fungerer som en elektrode, og kan samtidig absorbere innkommende fotoner. Dersom det innkommende fotonet har høyere energi enn båndgapet til halvlederen, vil det eksiteres et elektron-hull-par. I en n-type halvleder, som blir diskutert i denne oppgaven, vil hullet anvendes til å drive en anodisk strøm på halvlederen og oksidere vann til oksyngengass og protoner (likning (2.41)). Elektronet vil trekkes rundt i en ekstern krets og drive en reduksjon av H^+ til H_2 -gass på en motelektrode (likning (2.42)). I de følgende avsnittene vil forskjellige elementer i PEC gjennomgå i mer detalj.



2.6.1 KONTAKTFLATE MELLOM ELEKTROLYTT OG ELEKTRODE

En PEC-celle består av en halvleder nedsenket i en vandig elektrolytt, koblet via en ytre krets til en motelektrode. På kontaktflaten mellom elektroden og elektrolytten vil ladning transporteres fra halvleder til elektrolytt, og det vil dannes et område med underskudd av elektroner i elektroden. Dette området tilsvarer deplesjonslaget i en Schottkybarriere tidligere og kalles romladningslaget. Avhengig av elektronkonsentrasjonen kan et slikt lag strekke seg opp til en mikrometer inn i halvlederen [6]. For å kompensere ladingsopphopningen ved overflaten av elektroden, dannes det et lag med motsatt ladning i elektrolytten kalt Helmholtzlaget. Det består av orienterte vannmolekyler og adsorberte elektrolyttioner på elektrodeoverflaten og har mye mindre romlig utstrekning enn romladningslaget (opp til omtrent 1 nm).

Kontaktflaten mellom en elektrode og en elektrolytt er i stor grad lik den mellom halvleder og metall, hvor ferminivået til elektrolytten bestemmes av redokspotensialet til det aktive elektrolyttparet, for eksempel $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. For en n-type halvleder vil vanligvis ferminivået ligge over redokspotensialet til elektrolytten, og elektronene vil derfor migrere fra halvleder til elektrolytt. Underskuddet av elektroner i romladningslaget ved overflaten av elektroden fører til en netto positiv ladning som kompenseres av et negativt ladet Helmholtzlag. Den gradvise potensialendringen over romladningslaget kalles båndavbøyning, og gir opphav til en potensialforskjell mellom bulk og overflaten av elektroden kalt romladningspotensialet (ϕ_{SC}) [27].



Figur 2.6: Båndavbøyning ved overflaten av en n-type halvleder i kontakt med elektrolytt. Elektroner migrerer fra halvleder til elektrolytt, og etterlater et romladningslag med dybde W . Potensialforskjellen mellom bulk og overflate er ϕ_{SC} . I elektrolytten dannes det et tynt kompenserende Helmholtzlag med potensial ϕ_H på overflaten av elektroden. Basert på ref. [6].

I det følgende studeres situasjonen der elektrolytt og halvleder har oppnådd likevekt, med dannelse av et romladningslag og et Helmholtzlag illustrert i Figur 2.6b. Det vil dannes en potensialforskjell mellom halvlederelektroden under potentiostatisk kontroll og en referanseelektrode, V_E . Denne forskjellen kan beskrives ved

$$V_E = \phi_H + \phi_{SC} + \phi_G + C, \quad (2.44)$$

der ϕ_H er Helmholtzpotensialet, ϕ_{SC} er potensialforskjellen som dannes over romladningslaget innad i elektroden og ϕ_G er en potensialforskjell fra et diffust

dobbeltlag i elektrolytten (Gouy-region). Det sistnevnte kan overses ved høye elektrolyttkonsentrasjoner, og vil ikke omtales videre her. C er en konstant som justerer for posisjonen til referanselektroden. Som en følge av ladningsopphopningen på overflaten av elektroden og i Helmholtzlaget, kan grenseflaten mellom elektrode og elektrolytt anses som to kondensatorer koblet i serie. Den første, C_{SC} , relaterer endringen i den akkumulerte ladningen på elektrodeoverflaten til spenningsfallet over romladningslaget, ϕ_{SC} . Den andre, C_H , relaterer på en analog måte ladningen og spenningsfallet over Helmholtzlaget. Ettersom romladningslaget har større romlig utstrekning enn Helmholtzpotensialet, kan det antas at $C_{SC} \ll C_H$, og enhver endring i påført spenning vil føre til en endring i romladningspotensialet mens Helmholtzpotensialet forblir uendret. ϕ_{SC} kan dermed skrives som forskjellen mellom den påførte spenningen og flatbåndpotensialet, V_{FB} .

$$V_E = \phi_{SC} + V_{FB} \quad (2.45)$$

V_{FB} er definert som det potensialet som må påføres over kontaktflaten mellom elektrode og elektrolytt for å lage flate bånd gjennom hele elektroden [9]. Ved flatbåndpotensialet vil dermed konsentrasjonen av ladningsbærere i bulk og ved overflaten av elektroden være lik. Videre kan det observeres at ved $V_E > V_{FB}$ vil ϕ_{SC} være positiv og det vil dannes et depleksjonslag i en n-type halvleder. I motsatt fall vil romladningspotensialet være negativt og det blir en akkumulasjon av elektroner på overflaten. Fra dette kan det observeres at konsentrasjonsfordelingen, og dermed også kapasitansen, påvirkes av påført spenning. Relasjonen mellom romladningskapasitansen og den påførte spenningen, kalt Mott-Schottky-relasjonen, er vist i likning (2.46).

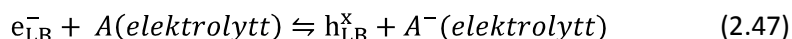
$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \right) \left((V_E - V_{FB}) - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.46)$$

Ved å plote $\frac{1}{C_{SC}^2}$ mot påført spenning kan flatbåndpotensialet, V_{FB} , finnes der grafen krysser x-aksen, mens stigningstallet på kurven kan gi donorkonsentrasjonen, N_d . Det er imidlertid vist at avhengigheten mellom kapasitans og spenning er frekvensavhengig, slik at en slik måling bør gjøres ved ulike frekvenser for å teste reproduserbarheten, og helst over 1 kHz [6]. Denne avhengigheten av frekvens kan komme av at det ved ulike frekvenser probes ulike kretselementer i cellen. Ved lave frekvenser vil det antas at elektrodeprosesser dominerer i høyere grad, og dermed vil også overflatetilstander og rekombinasjonssentre påvirke resultatene. Ved høye frekvenser er det derimot mer sannsynlig at det faktisk er kapasitansen tilhørende romladningslaget som probes, og dermed også mer reproducerbare resultater på

tvers av frekvens. Ved for høye frekvenser ($>10^5$ Hz) vil imidlertid usikkerheten i målingene være stor.

2.6.2 LADNINGSOVERFØRING PÅ KONTAKTFLATEN

For å kunne drive en fotoelektrokjemisk celle til å produsere kjemisk eller elektrisk energi må det gå en ikke-likevektstrøm over grenseflaten mellom elektrolytt og elektrode [27]. For å komme fram til et uttrykk for en slik strøm anvendes følgende generelle likevekt for ladningsoverføring:



e_{LB}^- og h_{LB}^x er hhv. et elektron og et hull i ledningsbåndet, mens A og A^- er hhv. akseptor- og donortilstander på elektrodens overflate. Ved likevekt vil det ikke være noen netto reaksjon noen vei, det vil si at raten for dannelsen av produkter er like stor som raten for dannelsen av reaktanter. Utenfor likevekt vil konsentrasjonen av produkter og reaktanter avvike fra sine likevektsverdier og det vil produseres en netto strøm i én av retningene.

Som en første tilnærming skal ladningsoverføring over grenseflaten mellom elektrode og elektrolytt behandles ved bruk av bimolekylær kinetikk [27]. Det innebærer at strømmen er lineært avhengig av akseptorkonsentrasjonen, $[A]$, i elektrolytten og elektronkonsentrasjonen i elektroden. Det har her blitt antatt at konsentrasjonen av verken elektroner eller akseptorer er så stor at reaksjonsraten mettes og blir uavhengig av reaktantkonsentrasjonene. Gitt de nevnte betingelser kan elektronoverføringen fra elektrode til elektrolytt beskrives som;

$$\text{transportrate for elektroner til løsning} = k_{et} n_s [A]_s \quad (2.48)$$

der k_{et} er en konstant som beskriver elektronoverføringshastigheten, $[A]_s$ er antall akseptorer på grenseflaten og n_s er konsentrasjonen av elektroner i overflaten til elektroden. På lignende måte kan strømmen i motsatt retning beskrives ved

$$\text{transportrate for elektroner fra løsning} = k_{et}^{-1} [A^-]_s \quad (2.49)$$

, hvor $[A^-]$ nå er konsentrasjonen av donorer i elektrolytten på elektrodens overflate og k_{et}^{-1} er hastighetskonstanten for den reverserte reaksjonen. Her kan konsentrasjonen av ledige tilstander i elektroden neglisjeres da det kan antas at denne er konstant, og dermed er bakt inn i k_{et}^{-1} . Ved likevekt må transportraten være like stor i begge retninger og vi får følgende uttrykk,

$$k_{et}n_{s0}[A]_s = k_{et}^{-1}[A^-]_s \quad (2.50)$$

der n_{s0} er likevektskonsentrasjonen av elektroner på overflaten av elektroden. Denne likevektsbetingelsen kan anvendes til å beskrive netto transport av ladning utenfor likevekt ved å trekke ratene fra hverandre:

$$-\frac{dn}{dt} = k_{et}n_s[A]_s - k_{et}^{-1}[A^-]_s \quad (2.51)$$

$$-\frac{dn}{dt} = k_{et}[A]_s(n_s - n_{s0}) \quad (2.52)$$

Likning (2.51) og (2.52) er ekvivalente beskrivelser av strømraten over grenseflaten mellom elektrode og elektrolytt, og spesielt likning (2.52) vil brukes videre til å beskrive strøm-spenningkarakteristikken til en slik grenseflate. Ved å bruke denne likningen kan grenseflatestrømmen beskrives;

$$I = -zeA\left(-\frac{dn}{dt}\right) = -C(n_s - n_{s0}) \quad (2.53)$$

der A er elektrodearealet og konstanten C er lik $zeAk_{et}[A]_s$. Det kan her observeres at strømmen er negativ når overflatekonsentrasjonen av elektroner er høyere enn ved likevekt, dvs. når en reduksjon foregår på overflaten av elektroden.

For å kunne relatere strømmen over grenseflaten til den påførte spenningen, er man avhengig av et uttrykk for elektronkonsentrasjonen ved overflaten. Som nevnt i avsnitt 2.6.1 vil det ved likevekt dannes et potensial over romladningslaget i elektroden, og likevektskonsentrasjonen av elektroner på overflaten kan uttrykkes ut fra dette potensialet:

$$n_{s0} = n_{bulk} \exp\left(-\frac{q\phi_{sc}}{kt}\right) \quad (2.54)$$

Dersom en ytre spenning, V , blir påført elektroden, vil spenningsforskjellen over elektroden endres tilsvarende. Dermed kan et uttrykk for elektronkonsentrasjonen utenfor likevekt utledes:

$$n_s = n_{bulk} \exp\left(-\frac{q(\phi_{sc} + V)}{kt}\right) \quad (2.55)$$

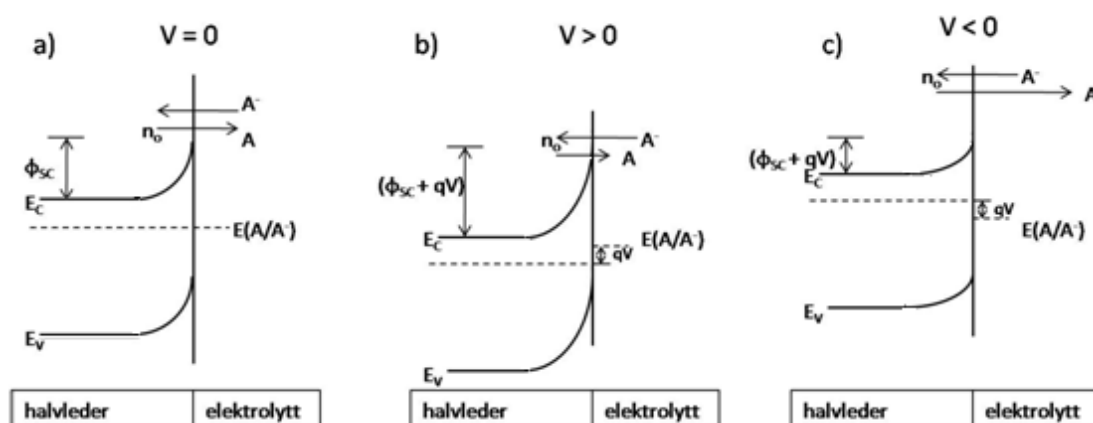
Til slutt kan et forhold mellom n_s og n_{s0} beskrives:

$$\frac{n_s}{n_{s0}} = \exp\left(-\frac{qV}{kt}\right) \quad (2.56)$$

Overflatekonsentrasjonen av elektroner varierer eksponensielt med den påførte spenningen. Ved å anvende likning (2.56) på uttrykket vi utledet for strøm over en grenseflate tidligere, kan følgende strøm-spenningavhengighet utledes:

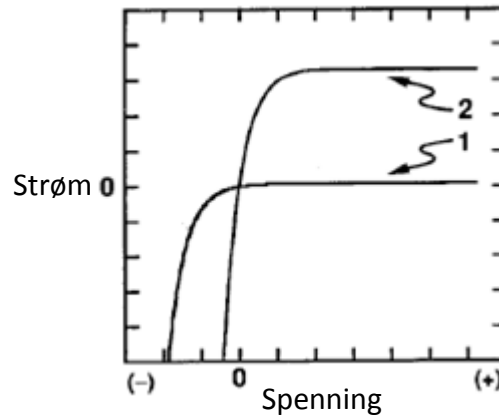
$$I = -Cn_{s0} \left[\exp\left(-\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.57)$$

Cn_{s0} er også kalt utvekslingsstrømmen, I_0 , og tilsvarer raten av ladningstransport i begge retninger, analogt med raten av reaksjon til høyre og venstre i en kjemisk reaksjon ved likevekt. Det kan observeres fra likning (2.57) at strømmen over grenseflaten vil være eksponentielt avhengig av den påførte spenningen dersom denne er mindre enn null, $V < 0$. Det kan forklares ved at en mer negativ påført spenning vil føre til en økende konsentrasjon av overflateelektroner, jf. likning (2.56), og transport av elektroner fra elektrodeoverflaten til elektrolytten vil være den dominerende prosessen. Ved spenninger større enn null, $V > 0$, vil derimot strømmen hovedsakelig være uavhengig av den påførte spenningen. Konsentrasjonen av overflateelektroner vil da være mindre enn ved likevekt, og transport av elektroner fra elektrolytten til elektroden vil være den dominerende prosessen. Konsentrasjonen av donorer i elektrolytten og ledige tilstander i elektroden er tilnærmet konstant og uavhengig av den påførte spenningen, og det vil dermed heller ikke påvirke netto strøm over grenseflaten som vil være lik I_0 ved tilstrekkelig positive spenninger. Dette er illustrert i Figur 2.7.



Figur 2.7; Skjematisk beskrivelse av ladningstransport ved a) ingen påført spenning, b) positiv påført spenning og c) negativ påført spenning. Raten for ladningstransport fra elektrolytt til elektrode er konstant og upåvirket av ytre spenning. Reaksjonsraten fra elektrode til elektrolytt er direkte avhengig av overflatekonsentrasjonen av elektroner, n_o , og dermed også den påførte spenningen. Basert på ref. [27].

Figur 2.8 viser skjematisk strøm som funksjon av spenning basert på likning (2.57). Forskjellen på de to kurvene er at kurve 1 har en lavere likevektstrøm, I_0 , enn kurve 2, og dermed mettes den anodiske strømmen ved en lavere totalstrøm.



Figur 2.8; strøm-spenningkurve. Ved negativ påført spenning er det en eksponentiell avhengighet. Ved positiv spenning vil strømmen mettes og bli uavhengig av spenning. Kurve 2 har større I_0 enn kurve 1 [28].

2.6.3 FOTOKARAKTERISTIKK

Så langt i beskrivelsen av fotoelektrokjemiske celler har det kun blitt tatt hensyn til en situasjon der vi ikke tar i betraktning innkommende fotoner, såkalt mørke betingelser. I dette avsnittet vil det bli gitt en beskrivelse av hvilke effekter som endrer forholdene i en PEC-celle når den blir utsatt for belysning.

ABSORPSJON AV FOTONER

Som nevnt i avsnitt 2.5 vil et innkommende foton eksitere et elektron-hull-par dersom det har energi høyere enn båndgapet til halvlederen. En slik overgang mellom valensbånd og ledningsbånd kan enten være direkte eller indirekte. Ved en indirekte overgang vil det også medføre en endring i bevegelsesmengde for elektronet, og noe energi avgis som varme i form av fononer. Dette gjør at sannsynligheten for absorpsjon er lavere for en indirekte enn en direkte overgang. En absorpsjonskoeffisient kan videre defineres for de to tilfellene [28]:

$$\alpha_d = A'(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.58)$$

$$\alpha_i = A''(h\nu - E_g)^2 \quad (2.59)$$

α_d er koeffisienten for direkte overganger mens α_i gjelder for indirekte overganger. A' og A'' er proporsjonalitetskonstanter. Det kan her merkes at absorpsjonsdybden, gitt av $1/\alpha$, er betraktelig lengre for en indirekte overgang enn en direkte pga den lavere sannsynligheten for absorpsjon.

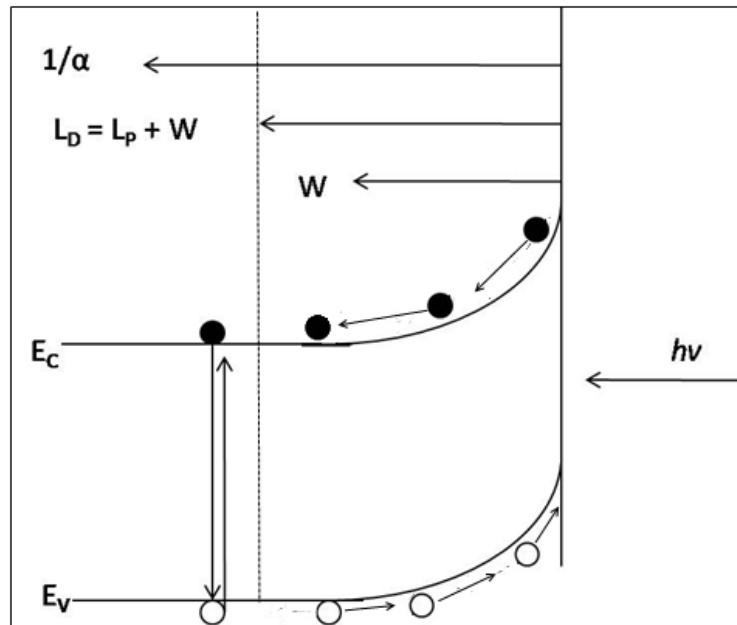
En viktig parameter for å definere absorpsjonsegenskapene til en PEC-celle beskriver hvor stor andel av de innkommende fotonene som genererer anvendbare ladningsbærere til overflaten av elektroden, kalt kvanteutbyttet. Det skilles ofte mellom to måter å definere denne størrelsen hvor den vanligste kjemiske definisjonen er kalt *internt* kvanteutbytte, og beskriver antall innsamlede ladninger i forhold til antall fotoner *absorbert* av halvlederen. Det *eksterne* kvanteutbytte relaterer de innsamlede ladningene til antall *innkommende* fotoner og beskriver hele PEC-cellens effektivitet, deriblant transmisjon gjennom elektrolytten. Det interne kvanteutbyttet er derimot spesifikt for den fotoaktive halvlederen. Det vil derfor være naturlig å anvende det interne kvanteutbytte under vurdering av effektiviteten til en gitt halvleder som en mulig fotoaktiv elektrode. Dessverre har det enda ikke blitt utviklet en god metode for å fastlå nøyaktig hvor mange fotoner som blir absorbert på en elektrode, så det er vanlig å anvende eksternt kvanteutbytte i effektivitetsmålinger.

Kvanteutbyttet i en halvleder vil påvirkes av flere faktorer, deriblant absorpsjonskoeffisienten definert i likning (2.58). Innkommende fotoner vil eksitere elektron-hull-par helt inn til absorpsjonsdybden i materialet. Dersom absorpsjonsdybden er større enn lengden på romladningslaget vil det dannes elektron-hull-par i bulk, i romladningslaget og ved overflaten av elektroden. Rekombinasjon kan finne sted i alle tre områder, og gir opphav til varmetap i systemet. Som følge av det elektriske feltet oppført av ladningsoppbyggingen ved overflaten, vil hullene trekkes mot overflaten som minoritetsbærere mens majoritetsbærerne (elektroner) trekkes mot bulk og videre ut til den ytre kretsen. Hull generert utenfor romladningslaget vil ikke føle noe elektrisk felt, og er dermed avhengig av tilfeldig diffusjon for å kunne trekkes mot overflaten.

Diffusjonslengden, L_p , til hull er definert i likning (2.60), og det kan merkes at denne er avhengig av mobiliteten (μ_p) og levetiden (τ_p) til hull, i tillegg til den termiske energien. Dersom et EHP blir generert mer enn én diffusjonslengde fra romladningslaget vil det mest sannsynlig rekombinere før det kan anvendes. Det er kun ladninger generert innenfor én Debyelengde inn i materialet, L_D (Likning (2.61)), som kan gi opphav til anvendbare ladninger. Kvanteutbyttet vil dermed være direkte avhengig av størrelsen på absorpsjonsdybden og Debyelengden [28].

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p} = \sqrt{kT \mu_p \tau_p} \quad (2.60)$$

$$L_D = W + L_p \quad (2.61)$$



Figur 2.9: Skjematisk beskrivelse av de ulike lengdene beskrevet for absorpsjon av fotoner. $1/\alpha$ er absorpsjonslengden, L_D er Debyelengden, mens w er lengden på romladningslaget. Fylte sirkler er elektroner som trekkes mot bulk, mens hule sirkler er elektronhull som trekkes mot overflaten. EHP generert til venstre for den stiplede linja vil rekombinere før de kan separeres i romladningslaget.

STRØM-SPENNING KARAKTERISTIKK

Som nevnt ovenfor vil hvert absorberte foton med høy nok energi gi opphav til ett elektron og ett hull, hhv majoritetsbærer og minoritetsbærer i en n-type halvleder. Det antas videre at konsentrasjonen av majoritetsbærere er mye større enn antall absorberte fotoner, og belysning av halvledere vil dermed ikke endre konsentrasjonen signifikant [27]. Som vist i tidligere avsnitt er majoritetsstrømmen direkte proporsjonal med ladningsbærerkonsentrasjonen. Den vil forbli uendret med belysning og kan beskrives som i likning (2.57).

For å få en fullverdig beskrivelse av fotostrømmen gjenstår minoritetsbærer-komponenten. I motsetning til tilfellet ovenfor vil antallet minoritetsbærere kraftig påvirkes av den innkommende strålingen. Det er vanlig å anta et forenklet bilde der alle genererte minoritetsbærere blir trukket ut til overflaten av feltet satt opp av båndavbøyningen [28]. Dermed kan minoritetsstrømmen, I_f , beskrives som

fotonfluksen multiplisert med ladningen q . Det totale uttrykket for strømmen over en grenseflate med innkommende stråling blir da:

$$I = I_f - I_0 \left[\exp\left(-\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.62)$$

Det kan observeres at fotostrømmen motvirker majoritetsstrømmen, ettersom den beskriver transport av hull fra elektrode til elektrolytt, og dermed blir en oksiderende strøm. Likning (2.62) viser at diodelikningen er forskjøvet med fotostrømmen I_f . Det er med utgangspunkt i denne modellen eksperimentelle resultater blir forklart, og den brukes til å kvantisere fotoelektrokjemiske energikonverteringsegenskaper.

De tre viktigste parametrene for å diskutere effektiviteten til en PEC-celle er åpen-krets-spenning, kortslutningsstrøm og fylningsgraden. Åpen-krets-spenning representerer den maksimale frie energien som kan trekkes ut av det belyste systemet. I beskrivelsen av denne parameteren antas det at $I_f > I_0$, og dermed at "-1"-leddet i likning (2.62) forsvinner. Åpen-krets-spenning er definert som spenningen i et system når det går null netto strøm. Denne spenningen kan da uttrykkes på følgende måte:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_f}{I_0}\right) \quad (2.63)$$

Åpen-krets-spenningen vil øke logaritmisk med økende fotonfluks og minkende I_0 . Det er derfor ønskelig å kunne kontrollere og minimere I_0 for å få en optimal PEC-celle.

Kortslutningsstrømmen, I_{sc} , er definert som netto strøm over grenseflaten ved null påsatt spenning. Fra likning (2.62) ser vi at $I_{sc} = I_0$, og denne strømmen vil være et mål på det eksterne kvanteutbyttet nevnt i tidligere avsnitt. Den siste parameteren som er viktig for PEC-utbyttet er fylningsgraden, som beskriver i hvor stor grad den mulige effekten i systemet blir utnyttet. Fylningsgraden er definert som følgende;

$$f = \frac{(IV)_{maks}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (2.64)$$

hvor $(IV)_{maks}$ er maksimalverdien til IV-produktet, og dermed også den maksimale potensielle effekten som kan trekkes ut av cellen. Fylningsgraden beskriver i hvor stor grad effektkurven fyller det maksimale teoretiske rektangelet dannet av I_{sc} og V_{oc} . f tar typisk verdier rundt 0.7 - 0.8 for systemer beskrevet av likning (2.62). De tre parametrene beskrevet ovenfor kan samles til en celle-effektivitet på følgende måte:

$$\text{Effektivitet \%} = \frac{(I_{sc} V_{oc}) f}{P_{in}} \times 100 \% \quad (2.65)$$

Likning (2.65) beskriver hvordan effektiviteten i en fotoelektrokjemisk celle påvirkes av de tre faktorene nevnt ovenfor. For å maksimere I_{sc} er det viktig å minimere rekombinasjon av ladningsbærere, samt hindre refleksjon og absorpsjon av innkommende stråling i elektrolytten. V_{ol} maksimeres ved å redusere utvekslingsstrømmen I_0 . Dette kan oppnås ved å øke ϕ_{SC} eller redusere utvekslingsraten, k_{et} . Fylningsgraden kan økes ved å redusere resistanstap og rekombinasjon gjennom cellen.

2.6.4 MATERIALKRAV

For at en PEC-celle skal fungere optimalt er det noen generelle krav til elektrodematerialet. Det er spesielt de halvledende og elektrokjemiske egenskapene til elektroden som er bestemmende for hvorvidt materialet er egnet til å utføre de to hovedfunksjonene en fotoaktiv elektrode skal utføre:

- Maksimal absorpsjon av den innkommende solenergien
- Høy katalytisk aktivitet for dekomponering av vann.

I det følgende avsnittet vil en del av de viktigste egenskapene bli oppsummert og diskutert med hensyn på materialvalg for elektroder, hentet fra *Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry* av Tan et al. [9]:

- Båndgapet
 - Båndgapet må være stort nok til at energien til det eksiterte elektron-hull-paret er høy nok til å splitte vann. I praksis vil dette tilsi et båndgap på omtrent 2 eV, med et beregnet varmetap på omtrent 0.8 eV
- Flatbånd-potensialet
 - Potensialet som må påføres kontaktflatene mellom elektrode og elektrolytt for at båndene skal være flate over hele systemet.
 - Fotoelektrolyse av vann uten en påsatt ytre spenning kan forekomme dersom fotoelektrodens flatbåndpotensial er høyere enn redokspotensialet til H^+/H_2 -paret (negativt relativt til NHE).
 - Flatbåndpotensialet påvirkes av donortype, donorkonsentrasjon, elektrolytten og pH i løsningen.

- Romladningspotensialet
 - Romladningspotensialet er potensialfallet innenfor overflatelaget på elektroden. Det dannes som et resultat av konsentrasjonsgradienter av ladningsbærere samt overflatetilstander og adsorpsjonstilstander i elektrolytten og på elektroden. En slik barriere kan påvirke rekombinasjonen av ladningsbærere, og er viktig for å øke kvanteutbyttet.
- Elektrisk motstand
 - En fotoelektrokjemisk celle taper mye av energien gjennom ohmske tap som følge av motstand gjennom den interne og eksterne kretsen. Halvlederen kan være den begrensende faktoren. Doping av elektroden kan øke ledningsevnen, men dette kan også føre til økt rekombinasjon og dårligere mobilitet, noe som hindrer minoritetsbærerne å nå fram til grenseflaten mellom elektrode og elektrolytt.
- Helmholzpotensialet
 - Størrelsen på Helmholzpotensialet påvirkes av elektrolytten samt de overflatespesifikke egenskapene til halvlederen. Karakteristikken og høyden til Helmholzpotensialet er med å bestemme effektiviteten til en fotoelektrokjemisk celle ved å påvirke reaksjonsraten for ladningsoverføring mellom elektrode og elektrolytt.
- Korrosjon og motstand mot fotokorrosjon
 - Det er essensielt at halvlederen som anvendes i en PEC er resistent mot reaksjoner på overflaten mellom elektrode og elektrolytt. Det gjelder elektrokjemisk korrosjon, fotokorrosjon og oppløsning. De aller fleste konvensjonelle halvledere (jf. Si, Ge) er ikke motstandsdyktige mot denne typen reaksjoner.
 - Generelt sett har det vist seg at kun oksider er termodynamisk stabile i vandige og sure omgivelser under belysning. GaAs skal i teorien være motstandsdyktig mot korrosjon, men det har blitt vist at den ikke er stabil i vandig miljø over tid. Det har blitt forsøkt å beskytte konvensjonelle halvledere mot korrosjon, for eksempel med beskyttende oksidlag, men dette har medført en betraktelig nedgang i fotoaktiviteten til halvlederne.

3 LITTERATUR

3.1 Fe_2O_3 – HEMATITT

3.1.1 STRUKTUR OG STABILITET

Tidlig på nittenhundretallet ble det gjennomført mange studier på strukturen og stabiliteten til en rekke binære oksider. Som et resultat av disse studiene har det blitt slått fast en allment akseptert struktur for hematitt. Litteraturen vedrørende strukturen og stabiliteten til hematitt vil derfor i stor grad være hentet fra boken *The Iron Oxides* av R.M. Cornell og U. Schwertmann [29], ettersom forfatterne av denne boken har gjort en grundig oppsummering av tidligere studier og resultater.

Hematitt, Fe_2O_3 , er den mest stabile jernoksidfasen ved lave temperaturer over et stort spenn av oksygenpartialtrykk. Ved 640 K må man ned til $p\text{O}_2$ lik 10^{-23} mbar for at den reduserte fasen magnetitt, Fe_3O_4 , skal bli termodynamisk mer stabil. Ved atmosfærisk oksygenpartialtrykk er hematitt termodynamisk stabilt opp til 1690 K. I vandige systemer vil magnetitt være den mest stabile fasen i alkaliske systemer under reduserende betingelser. Under oksiderende betingelser vil hematitt være stabilt over et bredt pH-spenn [29], mens Grätzel et al. [30] viste i 1985 at hematitt fotokorroderer i sure vandige systemer som inneholder kloridioner.

Hematitt har korundstruktur, bestående av en heksagonal enhetscelle med celleparameterne $a = 0.5034$ nm og $c = 1.375$ nm. Strukturen kan beskrives som bestående av heksagonalt tettpakkede lag av anioner langs c-aksen, med to tredjedeler av kationplassene fylt med Fe^{3+} . Med denne strukturen dannes det par av FeO_6 -oktaedre. Hvert oktaeder deler hjørne med tre andre i det samme planet, samt én flate med et oktaeder i et motstående plan.

Goethitt, FeOOH , er et annet stabilt mineral med treverdige jern. Goethittfasen er stabil ved høy vannaktivitet $a(\text{H}_2\text{O}) \geq 1$ og lave temperaturer [29, 31], og kan anses som protoner kompensert av kationvakanser relativt til hematittstrukturen. Ved økende temperatur vil protoner forlate materialet som vannmolekyler, og Wolska et al. [32] fant en mellomfase de kalte protonert hematitt, $\text{Fe}_{2-x/3}(\text{OH})_x\text{O}_{3-x}$. Denne dannes ved en gradvis faseovergang fra goethitt til hematitt, og det har blitt detektert protoner opp til 800 °C etter en slik faseovergang [31]. Det virker imidlertid som det trengs høy vannaktivitet eller veldig lav temperatur for å protonere hematitt til goethitt eller protonert hematitt.

3.1.2 MAGNETISKE, OPTISKE OG DIELEKTRISKE EGENSKAPER

Fe₂O₃ er en intrinsisk halvleder med et indirekte båndgap oppgitt til å være mellom 1.8 og 2.1 eV, og et direkte båndgap med rapporterte verdier fra 2.7 til 3.3 eV [12, 33]. Imidlertid har Fe₂O₃ vist lavere mobilitet enn andre mer konvensjonelle halvledere, som har gjort at Fe₂O₃ ikke har blitt ansett som et egnet materiale i klassiske halvlederapplikasjoner. Den har også blitt påvist en viss grad av anisotropi på ledningsevnen i Fe₂O₃ som følge av den magnetiske ordningen av kationer i materialet [34].

Det er i stor grad d-elektronene til kationene som bestemmer de magnetiske og elektriske egenskapene til hematitt. Hematitt er antatt antiferromagnetisk⁴ i bulk, med kationene i en d⁵ høyspinn-tilstand [35]. I ab-planet (langs c-aksen) er strukturen ordnet i bi-lag⁵ med kationer mellom oksygentripletter; O₃-M_α-M_α-O₃-M_β-M_β. M_α-M_α og M_β-M_β representerer her et bi-lag med kationer med spinn α og β. Hvert kation innenfor bi-laget har samme spinn, som gjør den totale spinfordelingen langs c-aksen antiferromagnetisk. Ved Néel-temperaturen⁶ gjennomgår materialet en overgang fra antiferromagnetisk til paramagnetisk struktur. Det vil innebære at bi-lagene nå har en tilfeldig ordning av spinn på kationene langs c-aksen. Det har blitt vist at Néel-overgangen observeres ved omtrent 700 °C og at materialet gjennomgår en spinflip-overgang (Morin-transformasjon) ved 263 K [36].

Berry et al. [37] gjennomførte i 2000 en studie på strukturen til hematitt med 10 % Mg, Sn, og Ti-doping dannet ved hydrotermal syntese. Nøytron- og røntgendiffraksjon ved romtemperatur ga ingen antydninger til sekundærfaser eller urenheter i prøvene. For den magnesiumdopede prøven ble det vist at dopanten gikk inn på både substitusjonell og interstitiell plass, og ble en selvkompenenserende defekt ($[Mg_{Fe}^{\cdot}] = 2[Mg_i^{\cdot}]$). Det ble heller ikke funnet noen tegn til oksygenvakanser som ladningskompenenserende defekt. Néel-temperaturen for Mg-dopet hematitt ble vist å variere mellom 910 og 930 K.

⁴ Dette har senere vist seg å være svakt ferromagnetisk, da bi-lagene ikke er fullstendig antiparallele. Dette gir opphav til en svak ferromagnetisme som imidlertid ikke påvirker de elektroniske transportegenskapene. Det er derfor en grei antagelse å beskrive systemet som antiferromagnetisk.

⁵ To etterfølgende lag med kationer, separert av ett lag med en triplett av anioner.

⁶ En magnetisk faseovergang fra antiferromagnetisk (lav T) til paramagnetisk (høy T).

3.1.3 LEDNINGSEVNE OG MOBILITET

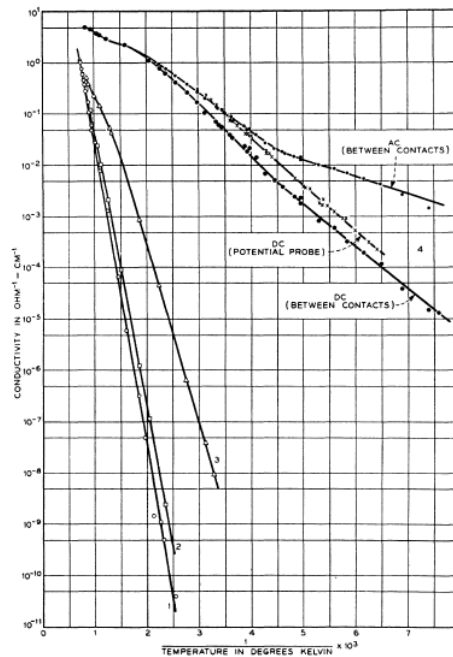
I følgende delkapittel vil en del av litteraturen på de elektriske egenskapene til Fe_2O_3 presenteres. Et stort tema for avsnittet vil være aktiveringsenergi for ledningsevne. Denne består av dannelsesentalpien og mobilitetsentalpien for ladningsbærerene, og det vil presiseres hvilken som omtales i de ulike situasjonene.

Wagner og Koch [38] målte i 1936 ledningsevnen til hematitt under forskjellige oksygenpartialtrykk rundt 1000 °C. De fant ingen forskjell mellom ledningsevnen i oksygen og vakuum, og konkluderte derfor med at hematitt var en intrinsisk halvleder ved 1000 °C. Videre målte Bevan et al. [39] i 1948 ledningsevnen til en rekke oksider, deriblant hematitt, i oksygen og vakuum ved temperaturer under 1000 °C. De fant at hematitt var en ekstrinsisk halvleder dominert av n-ledningsevne, med høyere ledningsevne i vakuum enn oksygen. Det ble også funnet ulike aktiveringsenergier for ledningsevne, på 0.38 og 1.08 eV for hhv. vakuum og oksygen. Wagner og Koch sine resultater forklart med at de ble gjort i et temperaturområde der ledningsevnene i vakuum og oksygen møtte hverandre som følge av de ulike aktiveringsenergiene.

Den første til å gjøre en grundig og fullstendig studie på Fe_2O_3 og dens ledningsevne var Morin i 1951 og 1954 [13, 40]. Han studerte prøver med ren og titandopet hematitt ved forskjellige sintringsbetingelser. Det ble funnet at sintringsatmosfæren ikke påvirket ledningsevnen til hematitt ved høye temperaturer. Ledningsevnen til de udopede prøvene viste tegn på intrinsisk oppførsel, med en aktiveringsenergi på 1.17 eV. Den dopedede prøven viste høyere ledningsevne ved lave temperaturer, og en lavere aktiveringsenergi ved høye temperaturer som vist i Figur 3.1.

Mobiliteten til elektroner i Fe_2O_3 ble funnet å variere fra 0.01 cm^2/Vs ved lav temperatur til 1 cm^2/Vs ved høy temperatur. Den lave mobiliteten relativt til andre halvledere ble forklart med en ledningsmekanisme basert på elektroner lokalisert i d-båndene til jernionene. Disse båndene anses å være relativt smale og avbøyde, tidligere vist å gi opphav til en liten og aktivert transportmekanisme for elektroner. Videre foreslo Morin en alternativ og sameksisterende ledningsmekanisme ved høye temperaturer. Han foreslo at det observerte optiske båndgapet på 1.8-2.1 eV kunne stamme fra en sp til sp-overgang, som etterlater elektroner og hull i sp-båndet til oksygen. Ladningsbærere i dette båndet vil være frie elektroner, og ha en mye høyere mobilitet enn de lokaliserte elektronene i d-båndet i følge Morin. Ved høye temperaturer vil konsentrasjonen i dette båndet være store nok til at ladningsbærerene kan bidra til ledningsevnen i tillegg til de lokaliserte elektronene. Basert på resultatene for ledningsevnen til donordopet Fe_2O_3 ble mobilitetsentalpien for lokaliserte elektroner funnet til å være 0.11 eV. Dette har senere blitt bekreftet av Papaioannou et al. [36] som brukte den

antiferromagnetiske ordningen i materialet til å beregne dielektriske egenskaper for hematitt. Både DFT-beregninger og eksperimenter ga en aktiveringsenergi på 0.11 eV for mobiliteten til elektroner parallelt med c-aksen, tilskrevet energien som kreves for å hoppe fra ett jernion til et annet.



Figur 3.1; Ledningsevne mot $1/T$ for forskjellig Ti-konsentrasjon målt av Morin. Kurve 1; uten Ti-doping. 2; 0.05 at% Ti. 3; 0.2 at% Ti. 4; 1 at% Ti [40].

Gardner et al. [14-16, 41] fulgte opp disse resultatene ved å utgi en artikkelserie på de elektriske egenskapene til Fe_2O_3 . De studerte prøver med høy renhet, prøver med små urenhetskonsentrasjoner og bevisst dopede prøver. Ledningsevnen til prøvene med høy renhet (<1 ppm kationurenheter) viste tre distinkte temperaturregimer, i senere tid bekreftet av Santilli et al. [34], og er oppsummert i Tabell 3.1. Ved høye temperaturer, område A, ble det funnet en aktiveringsenergi på omtrent 1 eV tilskrevet en blanding av intrinsisk ionisasjon av elektron-hull-par og dannelsen av elektroner fra oksygentap. Seebeckmålinger viste at ledningsevnen ved høye temperaturer fikk økende bidrag fra positive ladningsbærere (elektronhull), noe Warnes et al. i senere tid har bekreftet [17]. Det ble antatt at dannelsen av hull stammet fra en elektronisk overgang der et elektron på et oksidion (O^{2-}) hopper over til et jernion og etterlater et hull på oksygenet (O^{\cdot}). Ved å bruke en entalpi på 1.8 eV for denne overgangen, og en elektronmobilitet beregnet basert på resultater fra

Jonker [42] og Morin[40] fant forfatterne en mobilitetsentalpi på 0.69 eV for elektronhull, betraktelig høyere enn verdien for elektroner på 0.11 eV.

I det mellomste regimet (B) forklares den lave aktiveringsenergien ved en innfrysning av oksygendefekter, som kompenseres av en konstant konsentrasjon av elektroner. Den intrinsiske konsentrasjonen av elektroner antas å være neglisjerbar i dette området, og aktiveringsenergien tilskrives mobilitetsentalpien for elektroner. I område C varierte aktiveringsenergien med sintringstemperatur og kornstørrelse (se Figur 3.2), noe forfatterne tilskrev korngrense- og overflatemekanismer. Store korn og mindre overflate ga en lavere aktiveringsenergi, noe forfatterne forklarte med mindre grad av re-oksidasjon på grenseflatene.

Tabell 3.1; Aktiveringsenergi for ledningsevne(q) i eV for de forskjellige temperaturområdene i ren Fe_2O_3 [16]

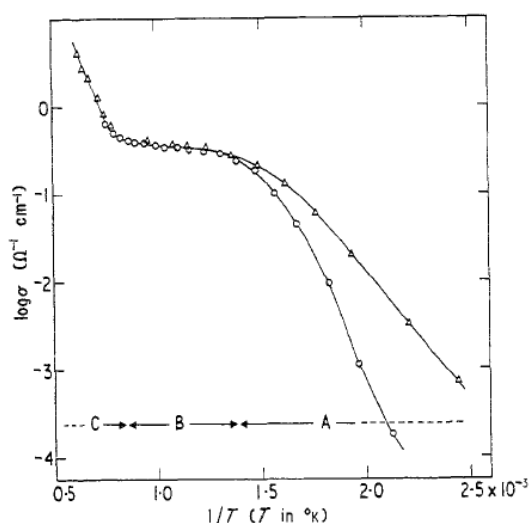
Regime	T (°C)	E_a (eV)
A	>800	1.0
B	450-800	0.1
C	<450	0.7

Studiene av prøver med urenheter ga omtrent den samme ledningsevnen og aktiveringsenergien ved høye temperaturer som tidligere målinger. Små tilsetninger av Mg, Cu og Ni ga derimot en markant nedgang i ladningsbærerkonsentrasjonen, formodentlig ved innfangning av elektroner lokalisert på jernioner. Tilsetning av Mn og Cr påvirket ikke ladningsbærerkonsentrasjonen, men økte derimot aktiveringsenergien og reduserte også ledningsevnen. Det ble dermed konkludert med at disse kationene fungerte som elektronfeller i Fe_2O_3 . Til slutt fant forfatterne at en høyere konsentrasjon av Mg^{2+} (>500 ppm.) ga en økning i ladningsbærerkonsentrasjonen og de utførte seebeckmålinger som indikerte p-ledningsevne. Ved å anta at hvert magnesiumion i denne prøven innførte ett elektronhull kunne de tilskrive aktiveringsenergien for ledningsevnen i det ekstrinsiske området til mobilitetsentalpien, med en beregnet verdi på 0.46 eV. Dette resultatet samsvarer ikke med den oppnådde verdien for prøven av høy renhet, noe som vil kommenteres senere i dette delkapittelet.

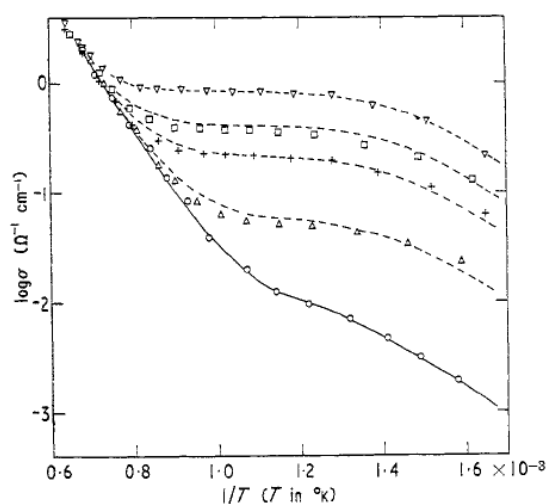
Som en siste del av studien gjennomførte Gardner et al. en rekke målinger på prøver dopet med økende konsentrasjon av magnesium. De fant en korrelasjon mellom dopantkonsentrasjon og grad av oksygentap ved temperaturer over 1100 °C, samt en konstant konsentrasjon av positive ladningsbærere ved lave temperaturer. Ved økt dopantkonsentrasjon ble det funnet økt hullkonsentrasjon, og at den

ekstrinsiske konsentrasjonen dominerte opp til høyere temperaturer, som vist i Figur 3.3. De fant videre at innføring av dopantkonsentrasjoner over 0.2 at% Mg²⁺ ikke førte til en økning i ledningsevnen, noe de tilskrev dannelse av spinellstrukturen MgFe₂O₄. Til slutt ble mobilitetsentalpien for hull i temperaturregimet ved konstant konsentrasjon beregnet til å være 0.1 eV. Dette er igjen lavere enn de tidligere beregnede verdiene, og samsvarer mer med mobilitetsentalpien for elektroner i hematitt.

Gardner et al. har ved sine studier vist at ledningsevnen ved høye temperaturer er uavhengig av urenheter og termisk historie, og at denne er dominert av intrinsisk ionisasjon og oksygentap. Forfatterne har funnet tre ulike uttrykk for mobiliteten til elektronhull, uten å kommentere dette noe videre. Dette vil bli diskutert i mer detalj mot slutten av dette delkapittelet. Det kan imidlertid konstateres at innføring av mer enn 500 ppm. Mg²⁺ førte til en konstant kompenserende konsentrasjon av elektronhull ved temperaturer mellom 500 K og 900 K.



Figur 3.2; Ledningsevne for Mg-dopet prøve. Den øverste kurven er sintret ved 1300 °C, den laveste ved 1000 °C [14].



Figur 3.3; Ledningsevne ved økende dopingkonsentrasjon. Fra ren Fe₂O₃ (nederste kurve), til 0.2 at% Mg (øverste) [14].

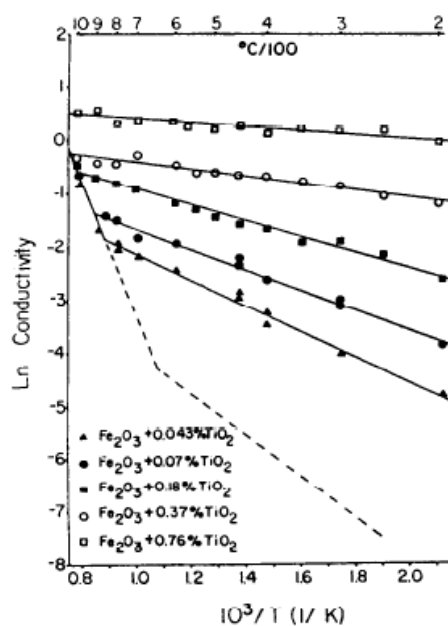
I 1984 kom Warnes, Aplan og Simkovich ut med en artikkel hvor de kritiserte det tidligere arbeidet gjort på ledningsevnen til Fe₂O₃ [17]. Det ble påpekt at ingen av de tidligere studiene var fullstendige arbeid, og måtte bero på andres resultater for en tolkning av egne målinger. Ettersom det tidligere hadde blitt slått fast at graden av urenheter bidro til forskjell i ledningsevne, ville det medføre stor grad av usikkerhet å sammenligne resultater fra ulike prøver. Forfatterne gjennomførte derfor en fullstendig studie av meget ren hematitt (99.9997 %), i tillegg til studier av både donordopet og akseptordopet jernoksid. En intrinsisk aktiveringsenergi på 1.11 eV ble bekreftet ved temperaturer over 900 K, i god overenskomst med tidligere rapporterte verdier (se Tabell 3.2). Dopede prøver av forskjellig konsentrasjon ble

videre anvendt til å finne mobilitetsuttrykk for elektroner og hull (vist i hhv. likning (3.1) og (3.2)).

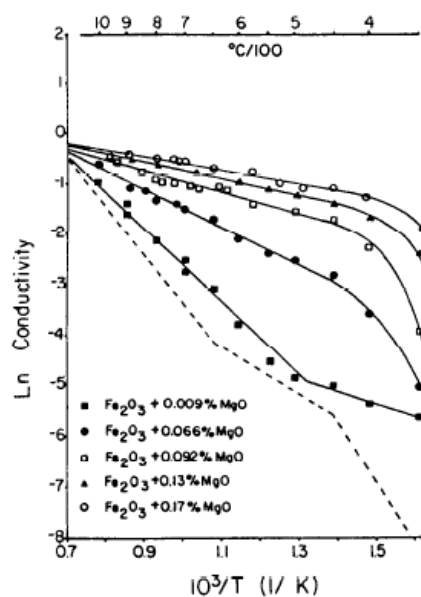
$$\mu_n = \frac{1998}{T} \exp\left(-\frac{0.17\text{eV}}{kT}\right) \quad (3.1)$$

$$\mu_p = \frac{9298}{T} \exp\left(-\frac{0.2\text{eV}}{kT}\right) \quad (3.2)$$

Uttrykkene ovenfor ble beregnet ut fra ledningsevnene vist i Figur 3.4 og Figur 3.5. Det ble ikke angitt i artikkelen hvilken dopantkonsentrasjon forfatterne anvendte ved beregning av de ulike mobilitetene. Det kan også observeres at aktiveringsenergien varierer med varierende dopantkonsentrasjon, noe forfatterne ikke kommenterer.



Figur 3.4; Ledningsevne ved økende donorkonsentrasjon [17].



Figur 3.5; Ledningsevne ved økende akseptorkonsentrasjon [17].

En av de siste og mest omfattende studiene på hematitts defektstruktur og elektriske egenskaper ble gjennomført av R. Dieckmann i 1993 [21]. Han brukte elektriske og termogravimetrisk målinger ved høye temperaturer, og fant at hematitt var dominert av elektronisk uorden. En aktiveringsenergi for ledningsevne

på 1.177 eV ble funnet, og tilskrevet en sammensetning av dannelsesentalpi og mobilitetsentalpi. Termogravimetriske målinger kombinert med teoretiske defektberegninger viste at oksygenvakanser var den dominerende minoritetsdefekten, og forfatteren fant en temperaturavhengighet for vakanskonsentrasjonen som følgende:

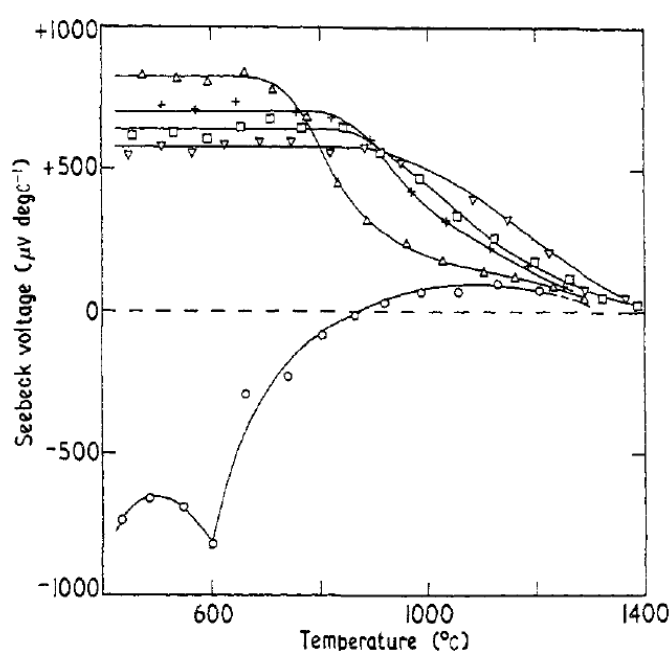
$$[v_{O^{\bullet\bullet}}] = a_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \cdot K_v = a_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \cdot 2.065 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{39380}{T}\right) \quad (3.3)$$

Denne ble beregnet basert på variasjonen av ikke-støkiometri som funksjon av pO₂ ved ulike temperaturer, samt en antagelse om elektroner og elektronhull som majoritetsdefekter. K_v kan anses å være forholdet mellom likevektskonstantene for dannelsen av oksygenvakanser og intrinsisk ionisasjon, hhv. likning (2.4) og (2.5). Dieckmann valgte å studere hematitt ved høye temperaturer for å unngå påvirkning av den magnetiske ordningen under Néel-temperaturen.

Tabell 3.2 viser en sammenlikning av beregnede verdier for hullmobiliteten til Fe₂O₃. Verdiene varierer og avhenger av konsentrasjonen av dopant. Gardner et al. har beregnet tre forskjellige uttrykk for hullmobiliteten, basert på tre forskjellige prøver. Aktiveringsenergien og den pre-eksponentielle faktoren for hullmobiliteten til prøven dopet med 0.2 at% Mg²⁺ samsvarer meget godt med verdiene for elektronmobilitet beregnet fra Morins målinger på en donordopet prøve. Forfatterne har imidlertid gjennomført seebeckmålinger på prøvene, og slår fast på bakgrunn av disse at det faktisk er hull og ikke elektroner som er den dominerende ladningsbæreren. Et eksempel på en slik måling er vist i Figur 3.6, hvor seebeckspenningen er konstant og positiv ved lave temperaturer. Over 1000 °C blir de målte seebeckspenningene tilnærmet like og positive for alle prøver, uavhengig av doping. Resultatet fra studien til Warnes et al. baserte seg som tidligere nevnt på en rekke dopantkonsentrasjoner fra 0.009- 0.17 at% Mg²⁺. Men, som Figur 3.5 viser, vil det oppnås forskjellige aktiveringsenergier avhengig av hvilken dopantkonsentrasjon som anvendes til beregningen. Ettersom det ikke er presisert i artikkelen hvilken prøve forfatterne brukte, antas det her at den oppgitte aktiveringsenergien er for prøvene med høyest dopantkonsentrasjon og dermed lavest aktiveringsenergi.

Det er i hovedsak to konklusjoner som kan dras fra resultatene diskutert ovenfor; aktiveringsenergien for hullmobilitet avtar ved økende dopantkonsentrasjon opp til 0.2 at%, og mobilitetsentalpien for er generelt høyere for hull enn elektroner. Det kan virke som om det er generell enighet om at hematitt er dominert av intrinsisk ionisasjon ved høye temperaturer, og flere studier med seebeckmålinger har vist at hull får en høyere mobilitet enn elektroner når temperaturen kommer over 1000 °C. Det antas dermed at hematitt gjennomgår en transformasjon fra n- til p-leder. Både eksperimentelle målinger og teoretiske beregninger gjennomført av ulike aktører

har vist at oksygenvakanser sannsynligvis er den viktigste minoritetsdefekten, og ansvarlig for ikke-støkiometrien i hematitt. Det har blitt gjennomført flere studier [43-45] for å studere anion- og kationdiffusjon i hematittstrukturen, men resultatene varierer i både mekanisme og størrelse [21]. Det har blitt foreslått at denne diskrepansen skyldes urenheter av forskjellig sort og konsentrasjon. Litteraturen på hematitts elektriske egenskaper, defektstruktur og ionediffusjon kan dermed oppsummeres med Dieckmann sine ord: "(...) it is concluded that the current understanding of the electronic conduction and the diffusion of defects, cations and anions in haematite is still rather limited." [21]



Figur 3.6: Seebeckmålinger gjort av Gardner et al. på en rekke prøver av hematitt med ulik magnesiumkonsentrasjon. Den nederste kurven er udopet Fe_2O_3 , og er antatt å være dominert av elektroner ved lave temperaturer [14].

Tabell 3.2: Litteraturverdier for mobilitet i Fe_2O_3 . Det kan merkes at mobiliteten varierer med én størrelsesorden ved 700 °C. Forskjellene er noe større ved lavere temperaturer.

$[\text{Mg}_{\text{Fe}}] / [\text{Fe}]$	E_a	μ_0 (Kcm^2/Vs)	μ_p ved 700 °C	Referanse
0.05 %	0.45 eV	91400	0.44 cm^2/Vs	Gardner et al. [15]
-	0.69 eV	1.73×10^5	0.047 cm^2/Vs	Gardner et al. [16]
0.2 %	0.1 eV	262	0.082 cm^2/Vs	Gardner et al. [14]
0.092-0.17 %	0.2 eV	9298	0.88 cm^2/Vs	Warnes et al. [17]

3.2 LIKNENDE OKSIDER – Al_2O_3 OG Cr_2O_3

I det følgende vil noe av litteraturen på Al_2O_3 og Cr_2O_3 presenteres, da de har den samme korundstrukturen som Fe_2O_3 og det er forventet at deres elektriske egenskaper vil være sammenlignbare.

3.2.1 Al_2O_3

Udopet alumina er en utmerket isolator, med rapporterte ledningsevner fra $10^{-18} \text{ Scm}^{-1}$ ved romtemperatur til 10^{-9} Scm^{-1} ved 1500°C [46]. Imidlertid viste Mohapatra og Kröger [47] i 1977 at ledningsevnen i Al_2O_3 kunne økes betraktelig ved å innføre Mg^{2+} som en akseptor. Ledningsevnen ble studert ved høye temperaturer (over 1200°C), hvor de fant ionisk ledningsevne ved lave $p\text{O}_2$ og elektronisk ledningsevne dominert av hull ved høye $p\text{O}_2$. Det ble antatt at interstitiell aluminium eller oksygenvakanser var den dominerende ladningskompenserende defekten. Elektronhull ble funnet å være en minoritetsdefekt som økte i konsentrasjon med økende temperatur. Senere har det blitt vist at Mg-doping av Al_2O_3 -énkrystaller fører til lokaliserte elektronhull på magnesiumionene, og en observert aktiveringsenergi for ledningsevne på 0.68 eV [46].

Norby og Kofstad [48] studerte de elektriske egenskapene til akseptordopet Al_2O_3 ved høye temperaturer som funksjon av oksygen- og vanndamptrykk. De fant $p\text{O}_2$ - og $p\text{H}_2\text{O}$ -avhengigheter ved 1400°C som tydet på p-ledningsevne i korn grenseområdene ved høye $p\text{O}_2$ og ionisk ledningsevne dominert av oksygenvakanser og protoner ved lave $p\text{O}_2$. Ved oksiderende betingelser ble hullene funnet å være ladningskompenserende for en dominerende og variabel akseptorkonsentrasjon i likevekt med en utfelt spinelfase. I bulk ble ikke en slik likevekt funnet, og akseptorkonsentrasjonen ble antatt å være fryst inne. Fra 1200°C og nedover minket p-ledningsevnen betraktelig med vanndamptrykket, som ble tolket dit hen at hydrogendefekter, mest sannsynlig protoner, var fryst inne og viktige for defektstrukturen ved lavere temperaturer. Dette kan ha ført til feiltolkninger i tidligere studier angående hydrogenbidraget til defektstrukturen, ettersom vanndampavhengighetene da ble gjort ved temperaturer der konsentrasjonen av protoner mest sannsynlig var fryst inne.

Forfatterne fant også en liten avhengighet av CO_2 -aktiviteten på ledningsevnen, noe som ble tilskrevet passivering av overflaten på prøven. En slik effekt kunne forklare små observerte endringer med $p\text{O}_2$, ettersom dette også vil endre $p\text{CO}_2$ [48].

Senere har det blitt rapportert en konstant konsentrasjon av interstitielt hydrogen i akseptordopet Al_2O_3 mellom 800 og 1400°C [49, 50] i reduserende atmosfærer. Hydrogenkonsentrasjonen ble også funnet å være uavhengig av $p\text{H}_2\text{O}$ i en

oksiderende atmosfære, men var derimot direkte avhengig av partialtrykket til hydrogen. Det indikerte at hull ville være den dominerende ladningskompenserende defekten ved relativt oksiderende betingelser, mens det ioniske bidraget ble dominerende ved reduserende betingelser. Forfatterne antok at oksygenvakanser ikke bidro signifikant til løseligheten av hydrogen i Al_2O_3 , da konsentrasjonen av disse var neglisjerbar

3.2.2 Cr_2O_3

I likhet med Fe_2O_3 har det blitt vist at Cr_2O_3 har ulike temperaturregimer for ledningsevnen, dominert av intrinsisk ionisasjon med en aktiveringsenergi på omtrent 180 kJ/mol ved høye temperaturer. Ledningsevnen ved lave temperaturer er dominert av ekstrinsisk ledningsevne, med varierende og avvikende rapporterte verdier som følge av ulik grad av urenheter [51, 52]. Holt og Kofstad [53-55] studerte de elektriske egenskapene til Cr_2O_3 med og uten akseptordoping. Ved temperaturer over 1000 °C ble det funnet at defektsituasjonen var dominert av intrinsisk ionisasjon av elektroner og hull, med et beregnet båndgap på 3.3 eV. Det ble vist at hydrogen lot seg løse i strukturen, men i så liten grad at den totale elektriske ledningsevnen ikke ble påvirket. Ved lavere temperaturer ble Cr_2O_3 funnet å være en ekstrinsisk p-leder, hvor hullene kompenserte Mg^{2+} -urenheter løst i strukturen. Ledningsevnen utviste en pO_2 -avhengighet som tilsvarte likevektsreaksjonen mellom Mg_{Cr} og spinellstrukturen MgCr_2O_4 .

Likevektskinetikken med hydrogengass var relativt rask, og det ble antatt at hydrogen gikk inn i strukturen som protoner som bidro signifikant til ledningsevnen under 1000 °C, og ved 450 °C ble det antatt at Cr_2O_3 var en ren protonleder. Liknende resultater ble funnet i en studie av Cr_2O_3 dopet med 2 mol% MgO [53]. Det ble vist at akseptorene var kompensert av hull ved høye pO_2 , mens oksygenvakanser var den dominerende kompenserende defekten ved meget reduserende betingelser. En termisk aktiveringsenergi på 0.19 eV for ledningsevnen ble påvist for atmosfærer der elektronhull var den dominerende ladningsbæreren.

3.3 FOTOELEKTROKJEMI

3.3.1 GENERELT OM FOTOELEKTROKJEMI OG ELEKTRODER

Fujishima og Honda viste i 1972 at det var mulig å produsere oksygen på en halvlederanode av n-type TiO_2 ved å anvende solenergi [5]. Forfatterne fant en økning i den anodiske strømmen i en fotoelektrokjemisk celle ved innføring av kunstig sollys. De postulerte i sin Nature-artikkel at den observerte økningen var relatert til dannelsen av hull i valensbåndet som bidro til oksidasjon på overflaten av halvlederen. Det ble også funnet at startpotensialet for fotostrøm⁷ tilsvarte flatbånd-potensialet til grenseflaten mellom elektrolytt og elektrode.

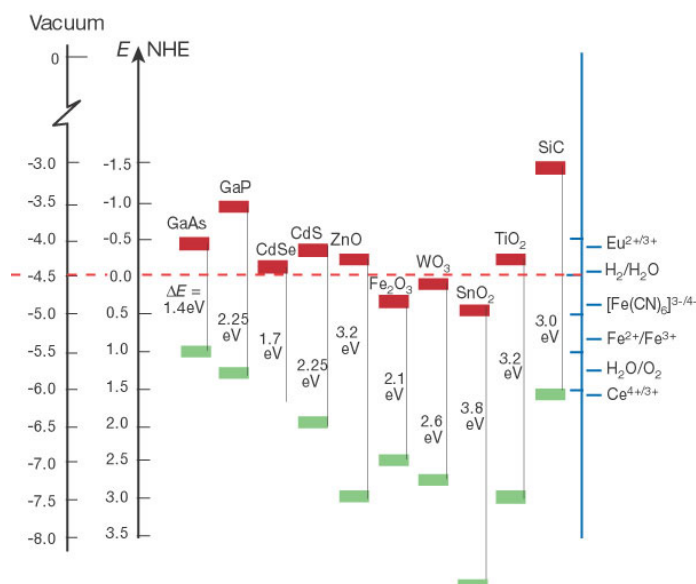
Fujishima og Honda sine funn førte til en rekke studier på TiO_2 og SrTiO_3 som fotoanoder [6]. Det ble imidlertid ikke gjort noen store gjennombrudd i forhold til effektiviteten for fotokonvertering, og ingen publiserte studier kunne påvise direkte fotokonvertering av vann uten et påsatt ytre bias. Bolton et al. [56] ga derfor ut en artikkel i 1985 som gjennomgikk de teoretiske effektivitetsbegrensingene for forskjellige typer fotoelektrokjemiske celler. Ulike systemer for fotoelektrokjemisk splitting av vann ble delt i grupper, basert på hvor mange absorberte fotoner som var nødvendig per genererte hydrogenmolekyl. Videre benyttet de en ny metode for å beregne den teoretisk mulige effektiviteten til systemer som trengte hhv. 1, 2 og 4 fotoner per hydrogenmolekyl, ved å se bort fra alle energitap gjennom systemet. For systemer som behøvde 2 fotoner fant de en ideell begrensende effektivitet på 30.7 %⁸, som sammenvarte godt med tidligere beregnede verdier. Ved å ta hensyn til et gjennomsnittlig energitap på 0.37 eV pr absorberte foton⁹, samt tap fra overspenning og polarisering, fant forfatterne at et totalt energitap på omtrent 0.8 eV måtte forventes. Energikonverteringseffektiviteten i en slik celle ble beregnet til å være 17 %. Dersom det også tas hensyn til absorpsjons-, refleksjons- og kvantetap vil en endelig konverteringseffektivitet ligge rundt 10 %. Basert på dette foreslår forfatterne at en løsning bestående av to sammenkoblede fotosystemer som absorberer fotoner med forskjellig energi vil være mindre sårbar for de sistnevnte tapene, og at en endelig effektivitet på 16 % dermed kunne være oppnåelig.

⁷ Det påførte potensialet over cellen der fotostrømmen begynner å bli merkbart større enn mørkestrømmen.

⁸ Effektiviteten i dette avsnittet er for konvertering av den innkommende energien fra sollys

⁹ Absorberte fotoner med energi høyere enn båndgapet vil føre til såkalt ikke-strålende energioverganger som avgir varme til systemet.

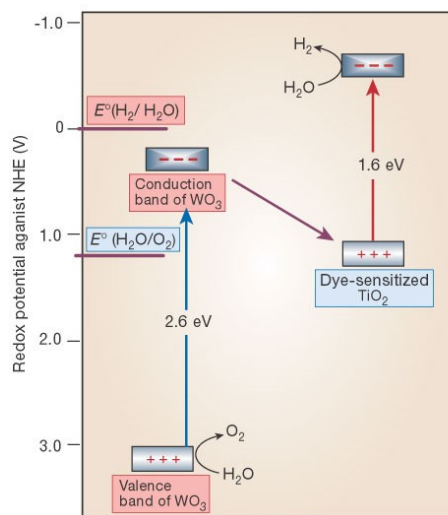
Ettersom den mulige oppnåelige effektiviteten for fotoelektrokjemiske celler var relativt lav, har fokuset senere blitt rettet mot å anvende billige materialer som er lette å prosessere [10]. Resultatet ble en rekke studier på blant annet ZnO, WO₃ og Fe₂O₃ i tillegg til de tidligere nevnte oksider. Grätzel viste i 2001 at ingen av de egnede oksidene hadde lite nok båndgap og samtidig riktig posisjon på ledningsbåndet – dvs. mer negativt enn H⁺/H₂ – hvilket fremgår i Figur 3.7 (NHE-skala). TiO₂ var materialet som hadde flest av de ønskede egenskapene, bortsett fra et for stort båndgap. Noen forsøk på å øke fotosensitiviteten til TiO₂ har riktignok vært vellykket, men det har samtidig gått ut over mobiliteten og rekombinasjonsraten i elektroden [57]. Blant de aktuelle kandidatene har Fe₂O₃ det best egnede båndgapet, som fører til en teoretisk effektivitet på omtrent 12 %. Ledningsbåndkanten ligger imidlertid under redokspotensialet til hydrogen, i tillegg til at hematitt har veldig lav mobilitet og høy rekombinasjonsrate for ladningsbærere. Dette, sammen med et flatbåndpotensial som er for positivt, gjør at startpotensialet for anodisk fotostrøm er ved 0.8 V. Den oppnåelige effekten ved 1.23 V blir dermed for lav i forhold til hva som er ønskelig [57]. WO₃ har blitt foreslått som en mer egnet kandidat, selv om denne har et litt høyere båndgap på 2.5 eV. WO₃ har et flatbåndpotensial som er mindre positivt enn Fe₂O₃, og et startpotensial på 0.4 V. Mesoporøse WO₃-filmer har vist en særlig høy effekt, noe som også skyldes den porøse nanostrukturen som har tillatt hele filmen å bli permeert av elektrolytten [57].



Figur 3.7; Båndposisjonen i energilandskapet for en rekke foreslåtte halvledere[7]

Grätzel har også foreslått en alternativ fotoelektrokjemisk celle [7], basert på en TiO₂-elektrode dekket av et aktiverende fargestoff koblet i serie med en WO₃- eller Fe₂O₃-elektrode. WO₃/Fe₂O₃ vil absorbere i den blå delen av lysspekteret, og hullene

dannet av denne eksitasjonen vil oksidere vann til oksygen. Elektronene i ledningsbåndet vil overføres til valensbåndet til det TiO_2 -baserte fotosystemet. Her vil fotoner i det grønne og røde området av spekteret eksitere elektronet opp til ledningsbåndet, med tilstrekkelig energi til å redusere vann til hydrogen [7]. Dette er illustrert i Figur 3.8.



Figur 3.8; Eksempel på en tandemcelle basert på Grätzel-cellen [7].

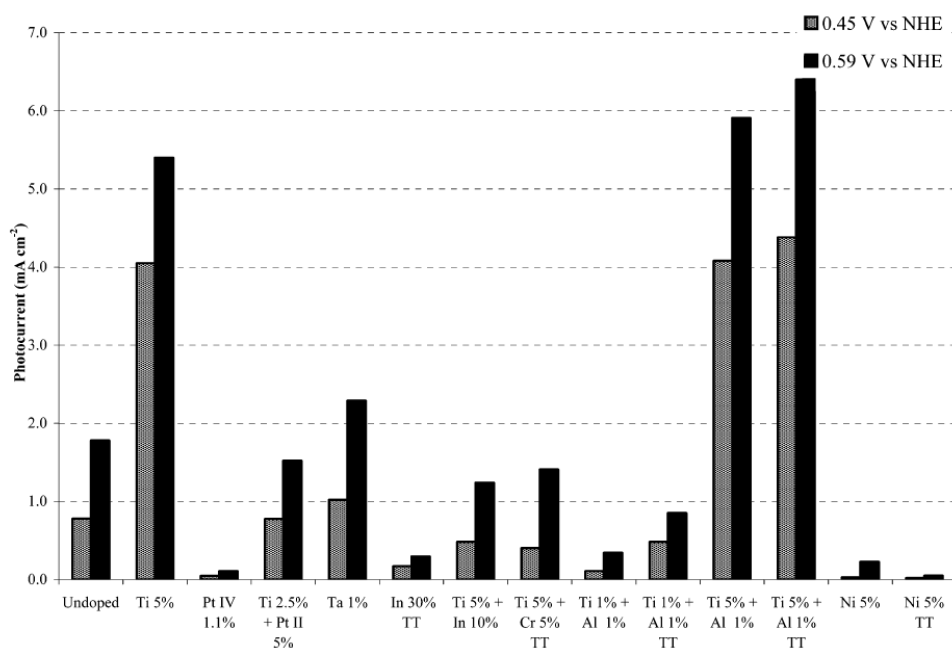
3.3.2 Fe_2O_3 SOM FOTOANODE I EN FOTOELEKTROKJEMISK CELLE

Det har blitt gjort en rekke studier på Fe_2O_3 som en mulig fotoanode for fotoelektrokjemiske celler. Resultatene fra studiene varierer veldig i forhold til prepareringsmetode, mengde og type doping, samt hvilken målemetode som er anvendt. Kay et al. gjennomførte i 2006 en oppsummering av resultatene fra tidligere studier, og fant en variasjon i rapportert IPCE-effektivitet fra under 2 % for polykrystallinske elektroder til 37 % for Nb-doped énkrystaller [58]. Den relativt lave effektiviteten i forhold til det teoretisk mulige utbyttet blir tilskrevet den korte diffusjonslengden til hull i Fe_2O_3 , slik at det kun er hullene dannet nær overflaten (2-20 nm) som kan anvendes. Sammenlignes dette med absorpsjonsdybden i Fe_2O_3 som er omtrent 100 nm, kan det forklare at kun en liten andel av de innkommende fotonene produserer anvendbare elektron-hull-par.

Fotoaktiviteten og effektiviteten til Fe_2O_3 som en fotoelektrode avhenger i stor grad av type dopant og konsentrasjonen av denne [57]. Udopet hematitt har generelt vist meget lave fotoelektrokjemiske aktiviteter, ofte relatert til den lave ledningsevnen

ved romtemperatur [59]. Duret og Grätzel fant i 2005 en relativt høy fotoaktivitet for udopede Fe_2O_3 -filmer, men disse viste seg senere å være ubevisst dopet med silisium [60]. Glasscock et al. studerte i 2008 en serie av rene hematitt-filmer [33]. De fant en resistivitet på $10^5 \Omega\text{cm}$, noe som støtter forklaringen for den nærmest fraværende fotoaktiviteten til udopede hematitt-filmer. I målingene på de udopede filmene ble også et indirekte og et direkte båndgap på hhv. 1.9 og 2.7 eV bestemt. Den lave fotoaktiviteten til udopede hematitt-filmer ble bekreftet av Jang et al. i 2009 [61].

Sartoretti et al. gjennomgikk i 2005 en rekke mulige kationer som dopanter for Fe_2O_3 [62]. Studien viste at visse dopanter (Pt, In, Ni) hadde negativ effekt på fotostrømmen til Fe_2O_3 , mens 5 % Ti-doping ga en betraktelig økning (Figur 3.9). Sekundærdoping med Zn^{4+} eller Al^{3+} viste en forsterkende effekt på fotostrømmen til Ti-dopede prøver, noe Jang et al. senere bekreftet for Al^{3+} som sekundærdopant [61]. Forfatterne fant et skift i startpotensialet for fotostrøm ved Ti-doping, og tolket dette dit hen at hullmobiliteten hadde økt som følge av doping. Effekten av Ti-doping har blitt bekreftet av mange andre, deriblant Glasscock et al. i 2007 [59]. De tilskrev økningen i fotoaktivitet en økning i koeffisienten for ladningsoverføring på grenseflaten mellom elektrode og elektrolytt, samt en passivering av korngrensene i de polykrystallinske prøvene. En økning i ledningsevne alene kunne ikke forklare den drastiske økningen i fotoaktivitet, i følge forfatterne av denne studien.



Figur 3.9: Effekt av ulike tilsatt dopant og konsentrasjon på fotostrømmen til Fe_2O_3 -filmer. Det kan merkes at Ti-doping med og uten sekundærdopant gir best effekt. Ni, Pt og In ga negativ effekt på fotostrømmen [62].

Kay et al. gjorde i 2006 en studie på hematitt-filmer dopet med Si, og med et tynt SiO₂-lag mellom elektroden og det ledende glass-substratet det ble deponert på [58]. De fant en betraktelig økning i effektivitet og fotoaktivitet for sine filmer. Glasscock et al. målte også på Si-dopede filmer i sin studie fra 2007, men fant ikke en tilsvarende positiv effekt [59]. Dette forklares ved at deres prøve var relativt amorf i overflatelaget, og de antar at den høye fotoaktiviteten rapportert av Kay et al. kom av høyere grad av krystallinitet. Kay et al. antar derimot at grenseflatelaget av SiO₂ bidrar til en utjevning av energinivåene mellom elektrode til substrat, og at man får en mer ohmsk kontakt ved at elektronene tunnellerer over det tynne SiO₂-laget. Et monolag av kobolt ble påført overflaten av elektroden for å katalysere oksidasjonsreaksjonen. Dette ga en økning i fotostrømmen, og et skift i startpotensialet for fotostrømmen. Det ble oppnådd en ICPE på 37 og 42 % for fotoner med bølgelengde på hhv. 400 og 370 nm [58].

Tabell 3.3 viser fotostrøm og IPCE-verdier for noen utvalgte studier på Fe₂O₃ som fotoanode. Det kan merkes at nanostrukturering og n-doping er en gjennomgående parameter som øker fotokonverteringseffektiviteten. Prøven til Duret og Grätzel ble først rapportert å være udopet, noe som førte til mange studier på udopet Fe₂O₃. Imidlertid har det senere blitt vist at denne prøven var ubevisst dopet med silisium. De rapporterte verdiene er ikke direkte sammenlignbare, da de opererer under ulike påført spenning og også i noen grad ulike bølgelengder på de innkommende fotonene. Det kan imidlertid merkes at alle verdiene er målt under et påsatt spenningsfelt, som viser at det enda ikke er laget en celle som oppnår gunstig effektivitet uten en ytre påvirkning.

Som en oppsummering kan det fastslås at Fe₂O₃ har mange av de ønskelige egenskapene som kreves av en fotoelektrode. Båndgapet har ønskelig størrelse, men plasseringen i energilandskapet har vist seg å være et problem, ettersom det må påføres et potensial for å drive fotostrømmen. Separasjon av ladningsbærere ved overflaten av elektroden er en vesentlig parameter, og det har blitt vist at dette kan løses ved å innføre dopanter som øker ledningsevnen i materialet. Imidlertid er effekten av Ti-doping på fotostrømmen større enn det som skulle forventes hvis det kun var en økt ledningsevne som ga noen effekt. Andre bidrag som har vist økt effektivitet har vært innføring av et SiO₂-lag mellom TCO og elektrode for å få bedre ohmsk kontakt, innføring av et katalyserende kobolt-lag på overflaten av elektroden samt økning av krystalliniteten på prøven. To ulike forskningsgrupper har vist at sekundærdoping med Al³⁺ gir økt effektivitet, uten at det har blitt gitt noen tilstrekkelig forklaring på dette fenomenet [61, 62]. Det største problemet til Fe₂O₃ ved siden av det indirekte båndgapet og den ugunstige plasseringen av energibåndene har vist seg å være mobiliteten og rekombinasjonsraten til ladningsbærere. Det har derfor vært mye aktivitet på nanostrukturering av

elektroden for å minke avstandene ladningsbærerne trenger å forflyttes, så langt med varierende resultater avhengig av prosesseringsteknikk [58].

Tabell 3.3: Rapporterte litteraturverdier for fotostrøm og IPCE til ulike varianter av Fe_2O_3 som fotoanode.

Rapportert av	Preparerings-metode	Dopant og struktur	Fotostrøm	IPCE
Sartoretti et al. [62]*	Spray-pyrolyse	5 % Ti og 1 % Al	5.5 mAcm^{-2} * (0.7 vs NHE)	25 % * (0.7 vs NHE) $\lambda = 400 \text{ nm}$
Duret & Grätzel [60]	Ultralyd-spray-pyrolyse	Si-dopet* Plater av 5-10 nm	1.07 mAcm^{-2} (1.2 V vs. NHE)	24 % (1.6 V vs. RHE) $\lambda = 400 \text{ nm}$
Glasscock et al. [59]	Magnetron-sputtering	5 % Ti Tynnfilm	0.9 mAcm^{-2} (0.6 V vs. SCE)	17 % (0.5 V vs. SCE) $\lambda = 320 \text{ nm}$
Kay et al. [58]	APCVD	Ca 8 % Si mesoporøs	2.2 mAcm^{-2} (1.23 V vs. RHE)	42 % (1.23 V vs. RHE) $\lambda = 370 \text{ nm}$
Yarahmadi [63]	APCVD	Udopede Nanopartikler (20 nm)	540 μAcm^{-2} (1.23 V vs. RHE)	-
Khan & Akikusa [64]	Spray-pyrolyse	n-type tynnfilm	3.2 mAcm^{-2} (0.6 V vs. SCE)	24 % (0.6 V vs. SCE)

*Denne studien anvendte ikke luftmassefilter ved måling av fotostrøm, og har dermed en høyere fotostrøm enn hva som ville forventes for en IPCE på 25 %, sammenlignet med andre verdier målt ved luftmassefilter.

** Først antatt å være udopet, i senere tid vist å være ubevisst Si-dopet.

4 EKSPERIMENTELT

Det følgende kapittelet vil ta for seg preparerings- og karakteriseringsmetoder anvendt i denne studien. De ulike syntesemetoder vil først beskrives, før de anvendte karakteriseringsinstrumentene presenteres. Til slutt vil eventuelle feilkilder fremlegges og diskuteres.

4.1 PRØVEPREPARERING

Fe_2O_3 med forskjellig dopant og dopantkonsentrasjon har blitt preparert ved å anvende faststoff- og våtkjemisk metode. I det følgende vil metodene beskrives i mer detalj.

FASTSTOFFMETODEN

Faststoffmetoden anvender diffusjon av kationer og anioner i faste stoffer ved høye temperaturer for å drive en reaksjon mellom utgangsstoffene. Det er vanlig å anvende oksider eller karbonater med de ønskelige kationene som utgangsstoffer. Reaktantene blandes godt sammen før pulverblandingen varmes opp til en temperatur der reaksjonen mellom utgangsstoffene er relativt rask. Denne metoden ble brukt for preparering av Fe_2O_3 dopet med 1 mol% MgO.

Anvendte utgangsstoffer for syntese av Mg-dopet Fe_2O_3 :

- Fe_2O_3 -nanopulver dannet ved forbrenning av jern-sitrat ved 900 °C
- Magnesiumoksid, MgO, Sigma-Aldrich, 99.999 %, batch 05217PD

En kulemølle med agatmorter og 15 små agatkuler ble anvendt for å blande sammen reaktantene. Utgangsstoffene ble knust ned, blandet i agatmorteren og løst i isopropanol. Deretter ble blandingen møllet ved 250 rpm i 20 minutter før løsningsmiddelet ble dampet av ved 150 °C.

Etter mølling og avdamping ble pulveret presset til 25 mm tabletter under 3 tonn uniaksialt trykk. Tablettene ble deretter satt til kalsinering på 900 °C i 8 timer, med en varme- og kjølerate på 250 °C/h. Etter kalsinering ble prøven knust ned og møllet ved samme metode som beskrevet ovenfor. Prøvene ble kalsinert 4 ganger før de ble presset til tabletter med diameter på 25 mm og sintret ved 1200 °C og 1300 °C i 10 timer. Ved sintring ved laveste temperatur ble det oppnådd en relativ tetthet på 78 %, mens den relative tettheten på prøvene sintret ved 1300 °C var 87 %.

Røntgenanalyse (se avsnitt 4.2.2) av pulveret bekreftet at det var dannet en hematittfase uten antydninger til sekundærfaser eller urenheter (Figur 4.1). Imidlertid var konsentrasjonen av tilsatt dopant under deteksjonsgrensa for XRD (3 %), og det kunne ikke utelukkes at det fantes sekundærfaser i små konsentrasjoner. SEM-karakterisering med SSD-detektor (se avsnitt 4.2.1) ble anvendt for å detektere eventuelle sekundærfaser. Figur 4.2a viser et slikt bilde for en akseptordopet prøve laget ved faststoffmetoden. Den homogene fargen antyder én fase, da de mørke områdene kommer av porene i prøven. EDS-analyse viste at det var jernioner som var det dominerende kationet, med omtrent 1 % magnesium. Det ble også funnet en viss mengde silisium, men dette kan sannsynligvis tilskrives gjenværende SiC-partikler fra slipepapiret anvendt for å polere vekk fastsintrede pulverpartikler på overflaten.

SITRATMETODEN

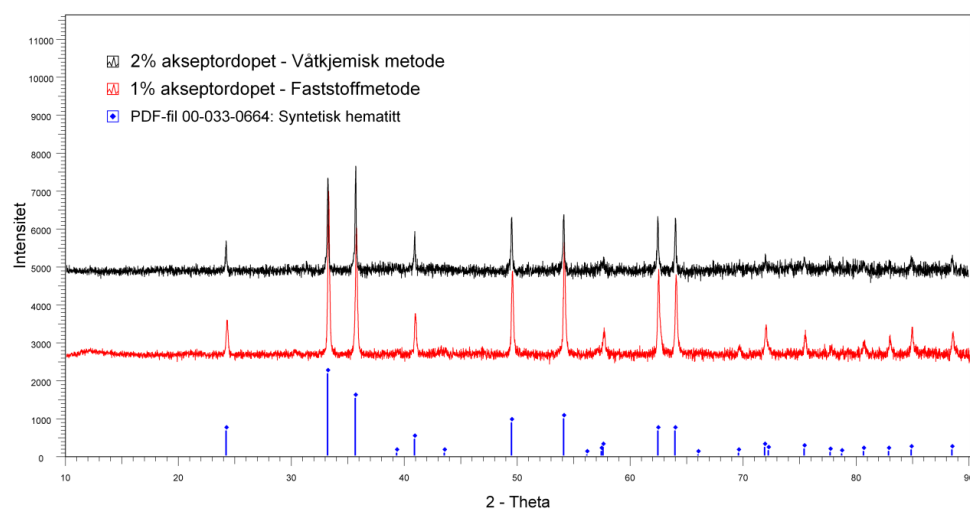
Som et alternativ til faststoffmetoden ble en våtkjemisk metode anvendt for å preparere donor- og akseptordopet Fe_2O_3 . En slik metode kan gi opphav til en homogen distribusjon av dopanten i vertstrukturen. Den våtkjemiske metoden anvendt i denne oppgaven var sitratmetoden, en avart av sol-gel-metoden som fordeler og blander kationene på et atomært nivå. Fordelingen skjer ved at sitronsyren fungerer som en kompleksbinder for kationene og distribuerer disse jevnt fordelt gjennom matriksen.

De anvendte utgangsstoffene var:

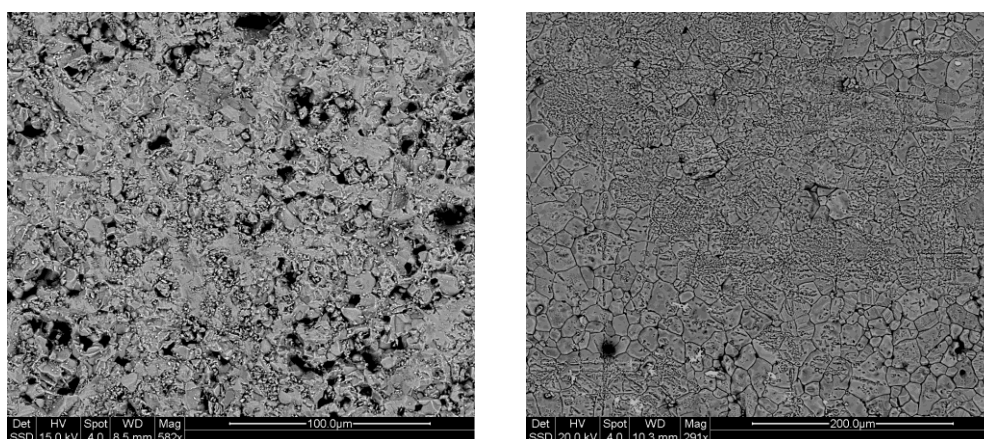
- Jern(III)-sitrat-hydrat, Merck, ca 19 % Fe, batch 3862.0500
- MgO, Sigma-Aldrich, 99.999 %, batch 05217PD
- TiO_2 , Aldrich, 99.9 % metallbasis
- Sitronsyre monohydrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Fluka, p.a., fine cryst. >99.5 %

Ettersom ingen av dopantoksidene nevnt ovenfor er lett løselige i vann, ble disse blandet med sitronsyre og smeltet separat. Dette ble gjort ved 200 °C under omrøring, og små mengder destillert vann ble tilsatt for å hindre dekomponering av sitronsyren. Jernsitratet ble deretter smeltet og tilsatt mer sitronsyre før dopantblandingen ble tilsatt. Forholdet mellom sitronsyre og kationer var 3:1. Smelten ble stående på 200 °C under omrøring til vannet var avdampet, før det ble satt i et varmeskap på 160 °C til en xerogel ble dannet. Xerogelen ble deretter knust ned i en håndmorter og satt til forbrenning. Forbrenningen foregikk i et aluminaskip, hvor pulveret først stod ved 300 °C i 3 timer for å brenne av alt organisk før temperaturen ble økt til 900 °C hvor den stod i 8 timer for fullstendig forbrenning og kalsinering. Etter forbrenning og kalsinering ble pulveret presset og sintret ved 1300 °C som beskrevet for faststoffmetoden. Det ble oppnådd relative tettheter på 87 og 92 % for hhv akseptor- og donordopet Fe_2O_3 .

Røntgenanalyse viste at én fase av hematitt ble oppnådd, illustrert i Figur 4.1. EDS og SEM-analyse viste ingen tegn til sekundærfaser, og donordopet prøve viste mindre porøsitet enn akseptordopet prøve.



Figur 4.1: Røntgendiffraktogram for Fe_2O_3 dopet med 1 og 2 mol% MgO syntetisert med hhv. faststoff og våtkjemisk metode.



Figur 4.2: SEM-bilder med tilbakesprettedetektor av a) Fe_2O_3 dopet med 1 mol% MgO og b) Fe_2O_3 dopet med 3 mol% TiO_2 .

Tabell 4.1: Oppsummering av preparerte prøver anvendt til målinger i denne oppgaven, og deres sammensetning

Prøve	Dopant og konsentrasjon	Relativ tetthet
TFO3	3 mol% TiO_2	92 %
MFO1	1 mol% MgO	90 %
MFO2	2 mol% MgO	87 %

ELEKTRODER

Kontaktelektroden for de fotoelektrokjemiske målingene var en sølvelektrode. Hurtigtørkende sølvmaling ble lagt mellom kobberteip og prøve. Etter 5 minutter under trykk var malingen tørket, og tilstrekkelig kontakt mellom prøve og kobber oppnådd.

Det ble brukt platinaelektroder for å kontakte prøvene brukt til topunktsmålinger for ledningsevneforsøk. Elektroder med en tilnærmet sirkulær form og en diameter på 10mm ble malt på de sintrede prøvene. Det ble her brukt en platinamaling med flukserende middel (Metalor Technologies Ltd, 6082 Pt Paste, with flux). Malingen ble lagt på i 3 strøk, og for å øke kontaktflaten ble et platinanett lagt mellom 2. og 3. lag. Elektroden ble brent av ved 1000 °C i én time.

For 4-punktsmålingene ble det brukt punktelektroder av platina eller gull, som beskrevet i avsnitt 4.3.1. Det viste seg imidlertid vanskelig å gjennomføre slike målinger på de preparerte prøvene av Fe_2O_3 , da det ble målt én negativ og én positiv motstand i tillegg til at den absolutte verdien varierte med opp til tre størrelsesordner mellom målingene.

Det ble funnet at dette sannsynligvis skyldtes dårlig kontaktmotstand mellom punktelektrodene og prøven. Det ble derfor dryppet små dråper av gullmaling på hvert av punktene, for deretter å varme systemet sakte opp til 1000 °C. Det medførte én størrelsesorden lavere kontaktmotstand, som videre førte til reproducerbare og fysikalske van der Pauw-målinger.

4.2 APPARATUR FOR STRUKTURKARAKTERISERING

4.2.1 SVEIPEELEKTRONMIKROSKOP

Prøvenes mikrostruktur ble karakterisert ved å anvende et sveipeelektronmikroskop (SEM) av typen FEG-SEM Quanta 200F (FEI Company). Mikroskopet kan anvendes i høyt og lavt vakuum, avhengig av prøvens evne til å lede bort elektronenes ladning. Lavvakuum kan oppnås ved å introdusere vanndamp i kammeret, som kan bidra til å lede vekk ladning som dannes på overflaten av prøven. Elektronmikroskopet har 3 forskjellige detektorer. Everhart Thornley Detector (ETD) detekterer sekundærelektroner og gir hovedsakelig informasjon om topografien på overflaten av prøven. Faststoffdetektoren (SSD) detekterer tilbakesprettel elektroner, og gir informasjon om fasesammensetningen i prøven. Large Field Detector anvendes i lavvakuum sammen med SSD, og detekterer en blanding av tilbakesprett- og sekundærelektroner. I tillegg til elektrondetektorene er mikroskopet utstyrt med et energidispersivt røntgenspektrometer (EDS), som kan gi informasjon om den kjemiske sammensetningen i det studerte området. Denne analysemetoden er ikke kvantitativt anvendbar, men kan gi kvalitativ informasjon om hvilke kationer som er tilstede i prøven, og til en viss grad hvilket konsentrasjonsforhold det er mellom dem. EDS sliter med å detektere lette elementer, og forholdet mellom for eksempel kationer og oksygen i et oksid vil ikke kunne bestemmes med en slik analyse ettersom oksygen har for lav masse.

4.2.2 XRD

For å finne krystallstruktur og undersøke faserenhet ble prøvene karakterisert med pulverdiffraksjon (XRD). Det ble benyttet et D-5000 (Siemens) diffraktometer med $\theta/2\theta$ -oppstilling, monokromatisk $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -stråling og Bragg-Brentano geometri. Diffraktometeret har en oppgitt deteksjonsgrense på omtrent 3 vektprosent. Resultatene ble analysert og sammenliknet med diffraksjonsfiler fra databasen til ICDD¹⁰ i programmet EVA.

¹⁰ ICDD – International Centre for Diffraction Data

4.3 APPARATUR FOR ELEKTRISK KARAKTERISERING

4.3.1 MÅLECELLE FOR LEDNINGSEVNEMÅLINGER

De elektriske ledningsevne målingene ble gjennomført ved bruk av en ProbostatTM (NorECs, Norge) målecelle. Denne målecellen kan plasseres i en rørovn og er designet slik at den kan gjøre målinger ved varierende atmosfære og temperatur. Dette muliggjøres ved å ta i bruk en gassblander og en temperaturkontroller for rørovn.

Målecellen består av en baseenhet i rustfritt stål som har inntak og uttak for gass, samt elektriske kontakter og et termoelement. Prøven plasseres på toppen av et bærerør av alumina, og holdes på plass via et fjærstrekk. For topunktsmålinger kontaktes to platinaledninger til den påmalte elektroden på undersiden av prøven, mens to andre ledninger kobles til elektroden på oversiden av prøven. Fjærstrekket brukes her også til å sørge for at ledningene er i god kontakt med platinaelektroden. For 4-punktsmålinger brukes fjærstrekket til å presse 4 platinaledninger ned mot prøven i 4 punkter med omtrent like stor avstand mellom hver, som vist i Figur 2.4. Et s-type termoelement (Pt + 10 % Rh) plasseres så nære prøven som mulig og avleses og kontrolleres av en temperaturkontroller. Systemet blir isolert og gasstett ved å skru på et ytre kvartsrør sammen med en o-ring. Den øvre delen av målecellen blir plassert i en rørovn, kontrollert av temperaturkontrolleren i kontakt med termoelementet. Baseenheten befinner seg under ovnen, og vannavkjøles for å unngå overoppheting.

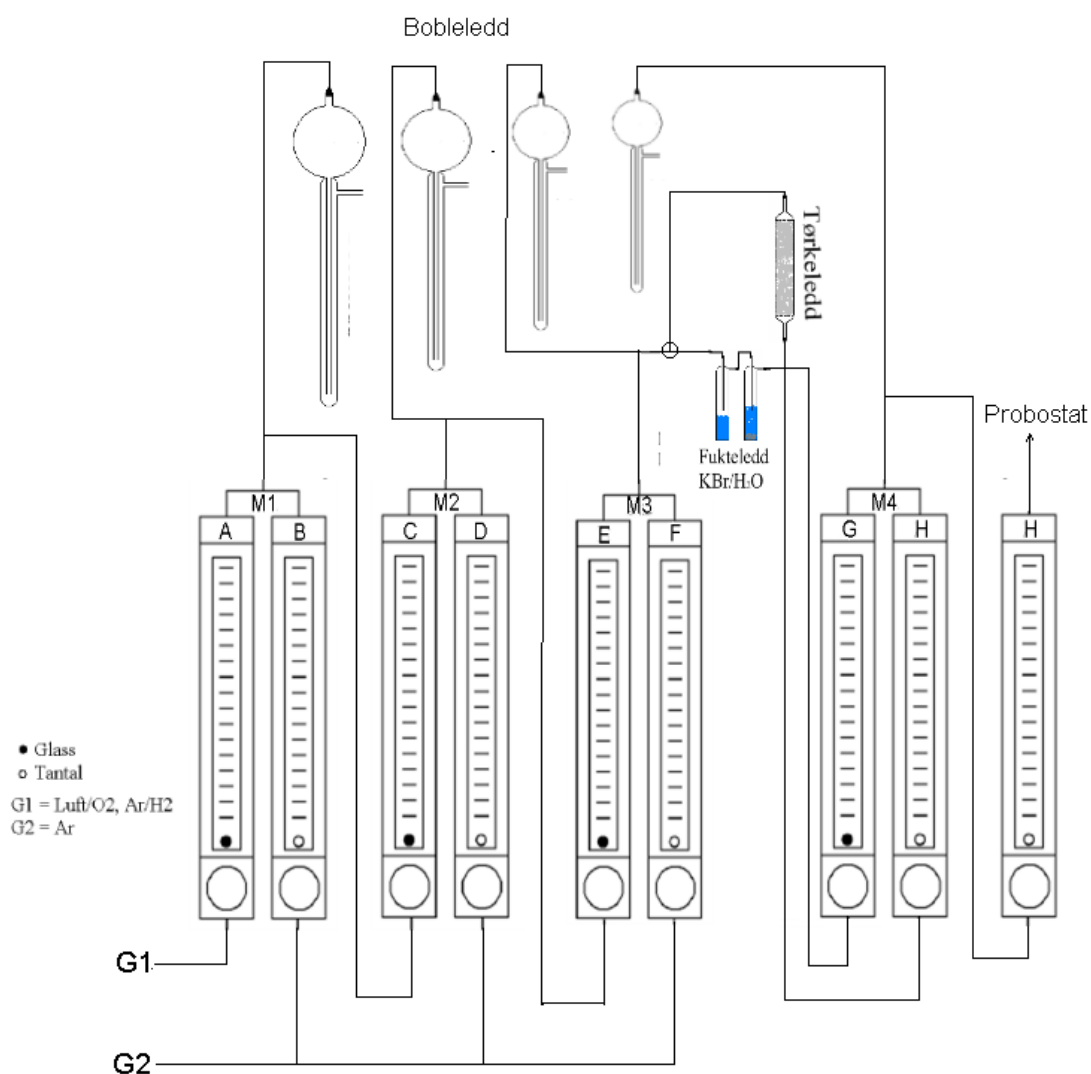
4.3.2 GASSBLANDER

For å oppnå en kontrollert atmosfære under målingene, ble målecellen beskrevet ovenfor koblet til en gassblander. Oppsettet for en slik gassblander er vist i Figur 4.3.

Gassblanderen har mulighet til å ta inn to forskjellige gasser (i denne oppgaven O₂ og Ar) i suksessive ledd for oppnå fortynnede gassaktiviteter. Fluksen av gass inn på cellen styres av flowmetere med justerbare ventiler og flytekuler av glass eller tantal¹¹ som angir mengden av gass som slippes gjennom. Ved å koble slike flowmetere sammen i serie, kan det oppnås store fortynninger. I Figur 4.3 kan for eksempel O₂ sendes inn på flowmeter A, og fortynnes med Ar gjennom flowmeter B.

¹¹ Forholdet mellom gasstrømmen gjennom et flowmeter med glass- og tantalkule er omtrent 1:10. Dette skyldes forskjell i tettheten til de to materialene

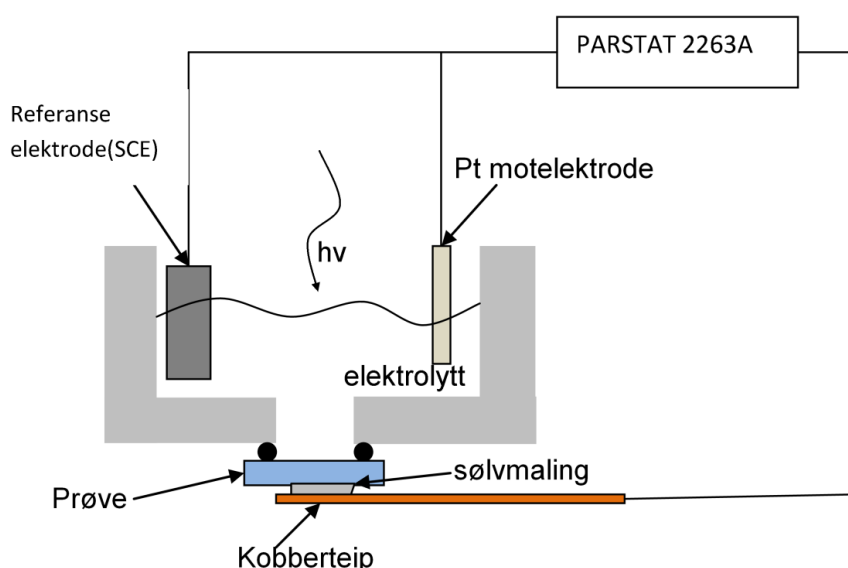
Til sammen danner disse M1 som sendes til flowmeter C osv. Overskuddstrykk bobles gjennom bobleledd med avtagende volum fra M1 til M4 for å sikre overtrykk i systemet. Ettersom oksygenpartialtrykket til oksygen i argonbombene er estimert til å være 10 ppm, kan oksygenpartialtrykket varieres fra 1 til 10^{-5} atm. Det fjerde flowmeterparet kontrollerer blandingsforholdet mellom tørr og fuktig gass (M4). For å oppnå fuktig atmosfære bobles gassen gjennom en mettet løsning av KBr, som gir et vanndamptrykk (p_{H_2O}) på 0.025 atm ved 25 °C. For tørr gass sendes gassen gjennom en kolonne med P_2O_5 i stedet for fukteleddet, noe som absorberer mesteparten av vanndampen som måtte være i gassen fra før. En "tørr" gass vil allikevel ha et estimert vanninnhold på 30 ppm. "Fuktig" gass vil derfor fra nå av beskrive en gass med p_{H_2O} på 0.025 atm, mens tørr gass har p_{H_2O} lik 3×10^{-5} atm. Det endelige partialtrykket som når cellen kan beregnes ved å bruke programmet Gasmix [65].



Figur 4.3: Skjematisk oversikt over gassblanderens sammensetning. Modifisert fra ref. ?

4.3.3 FOTOELEKTROKJEMISK OPPSETT

De fotoelektrokjemiske målingene ble gjennomført på MiNa-lab ved Universitetet i Oslo. Prøven ble festet til en kobberteip som beskrevet tidligere, og festet og forseglet med en o-ring på undersiden av prøveholderen, som vist i Figur 4.4. Prøveholderen ble fylt med elektrolytt og en referanse-elektrode og en motelektrode av platina ble nedsenket i elektrolytten. Kobberledningen, platinaelektroden og referanseelektroden ble deretter koblet til en potensiostat, PARSTAT 2263A, for å kontrollere spenning og strøm i systemet. Oppsettet ble plassert under en sol-simulator basert på en xenonlampe, med et AM1.5 filter som enkelt kunne tas inn og ut. AM1.5-filteet simulerer at sola går halvannen gang gjennom atmosfærens luftmasse, og absorberer en tilsvarende del av solspekteret. Uten dette filteret sender solsimulatoren ut en mye høyere andel av høyenergetisk UV-stråling.



Figur 4.4: Skisse av oppsettet for fotoelektrokjemiske målinger

4.4 LEDNINGSEVNEMÅLINGER

Målecellen brukt til ledningsevнемålinger ble koblet til en Pickering multiplekser som igjen koblet cellen videre til et Solartron 1260 impedansspektrometer. Totalledningsevne ble målt ved 10 kHz og 0,5 V oscillasjonsspenning for 2-punktsmålingene. For 4-punktsmålingene ble det målt ved en oscillasjonsspenning på 1 V og en frekvens på 100 Hz. Solartron 1260 har en inngangsimpedans på 1 M Ω , og kan måle i frekvensområdet mellom 1 μ Hz og 32 MHz med en nøyaktighet på 0.1 % [66].

4.5 FEILKILDER OG USIKKERHET

I denne oppgaven har det ikke blitt beregnet usikkerheter basert på systematiske målefeil fra utstyret. De oppgitte usikkerhetene reflekterer derfor det statistiske standardavviket ved tilpasning av resultatene. Imidlertid vil ikke de systematiske feilene være uten betydning, og vil sannsynligvis medføre en større usikkerhet enn hva som stammer fra de rapporterte statistiske verdiene. En gjennomgang av flere slike systematiske feil vil i det følgende bli gjennomgått.

En gassblander er satt sammen av mange deler og mange koblingspunkter. Ved hver av disse vil det være mulighet for lekkasje, og selv om dette ble forsøkt unngått er det en mulig feilkilde i forhold til gassammensetning. Det er også en relativt stor usikkerhet i gassammensetningen ut fra gassblanderens ved små gasstrømmer. Det ble derfor anvendt høyere gasstrøm hvor det forventes et lavere avvik. Det er også knyttet relativt stor usikkerhet til vanndamptrykket ved tørr atmosfære, da det er vanskelig å beregne dette nøyaktig.

Hva gjelder sekundærfaser og urenheter i prøvene, har det ikke blitt anvendt karakteriseringsmetoder som kan måle dette med stor nøyaktighet. Som tidligere nevnt har XRD en deteksjonsgrense på om lag 3 %, mens EDS-analysen har relativt stor usikkerhet hva gjelder lette atomer. Imidlertid ville det forventes at en sekundærfase ville være observerbar ved studering av SEM-bildene tatt med SSD-detektoren. Ved å anvende alle tre analysemetoder uten å detektere noen antydninger til sekundærfaser, minker usikkerheten angående tilstedeværelsen av disse. Det kan allikevel ikke utelukkes at det finnes urenheter eller sekundærfaser i små konsentrasjoner i prøvene.

ELEKTRISKE MÅLINGER

Van der Pauw-målingene antar uendelig små punktelektroder i kontakt med prøvens omkrets. Van der Pauw utledet en tilnærmet formel for å beregne den relative feilen i resistiviteten som følge av ikke-ideelle elektrodeareal og plasseringer. For en elektrode med en utstrekning $d_{||}$ langs prøvens omkrets vil den relative feilen i målingene være gitt av

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{d_{||}^2}{16D^2\ln 2} \quad (4.1)$$

hvor D er prøvens diameter, ρ er prøvens resistivitet og alle de andre prøvene er uendelig små og plassert på prøvens omkrets. For en elektrode med utstrekning d_{\perp} inn mot prøvens sentrum vil den relative feilen være gitt av:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{d_{\perp}^2}{16D^2\ln 2} \quad (4.2)$$

Til slutt ble den relative feilen for en punktelektrode plassert en avstand d fra prøvens omkrets beskrevet:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{d^2}{2D^2\ln 2} \quad (4.3)$$

I denne utledningen ble det antatt at de tre andre kontaktene var ideelle. Dersom flere elektrodekontakter utviste liknende effekter er det ved en første tilnærming antatt at de relative feilene kan summeres. For fire typiske ikke-ideelle kontakter ($d_{\parallel} = 2 \text{ mm}$, $d_{\perp} = 1 \text{ mm}$, $d = 1 \text{ mm}$, $D = 22 \text{ mm}$) vil den maksimale relative feilen summeres opp til -0.036. Det har imidlertid blitt vist at for høy kontaktmotstand for én eller flere av elektrodene vil medføre større grad av usikkerhet og ikke-reproduserbare resultater. Etter at gullmaling ble dryppet på punktelektrodene, kan det antas at de ikke-ideelle parameterne i eksemplet over er reelle parametere. En relativ feil på omtrent -0.04 må derfor påregnes resultatene fra van der Pauw-målingene.

I tillegg vil ulik grad av porøsitet for de ulike prøvene påvirke den absolutte ledningsevnen, og dermed også sammenligning av resultater på tvers av prøver. Imidlertid vil ikke en slik effekt påvirke observerte trender eller temperaturavhengigheter. Derimot vil en feilplassering av termoelementet føre til en feilaktig vurdering av prøvens temperatur. Dette kan medføre for eksempel en undervurdering av temperaturen på prøven, og dermed en overvurdering av ledningsevnen ved en gitt temperatur. En slik systematisk feil vil påvirke de beregnede temperaturavhengighetene. I denne studien ble termoelementet plassert på samme sted for alle prøver, omtrent 4 mm fra prøven.

Likevektspunktene i ulik atmosfære var forbundet med relativt stor usikkerhet. Ledningsevnen viste relativt stor drift over tid, og det lot seg derfor vanskelig definere et eksakt likevektspunkt. Allikevel ble det slått fast at endringen ledningsevne som følge endret gass-sammensetning var betraktelig større enn den observerte driften. Likevektspunktene anvendt i pO_2 -avhengighetene senere i denne oppgaven ble målt over lang tid for å eliminere tidselementet. Punktene ved 900 °C ble også reproduisert flere ganger i begge atmosfærer, uten å observere noen signifikant endring i verdiene over tid.

Til slutt kan det nevnes at ProbostatTM-målecellen har en bakgrunnskapasitans oppgitt til å være 5 pF, som korrigeres for ved analysing av impedanssveip.

5 RESULTATER

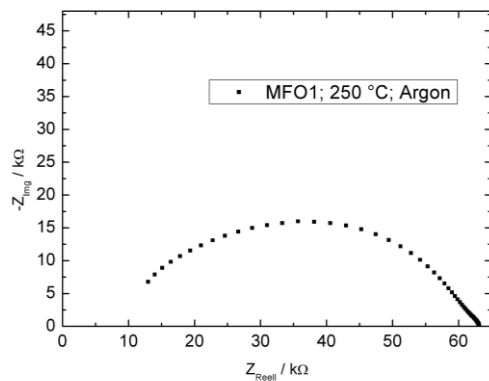
5.1 LEDNINGSEVNEMÅLINGER

I følgende avsnitt vil resultatene fra den elektriske karakteriseringen av donor- og akseptordopet Fe_2O_3 presenteres. Først vil resultatene fra impedanssveip ved ulike temperaturer gjennomgå, før målinger av ledningsevne mot invers temperatur under ulike betingelser legges frem. Det vil for hver prøve beregnes aktiveringsenergi for ledningsevne, basert på en aktivert hoppemekanisme som i likning (2.21). Energien vil beregnes for to temperaturområder; over og under Néel-temperaturen (herfra kalt T_N) som antas å være 700 °C.

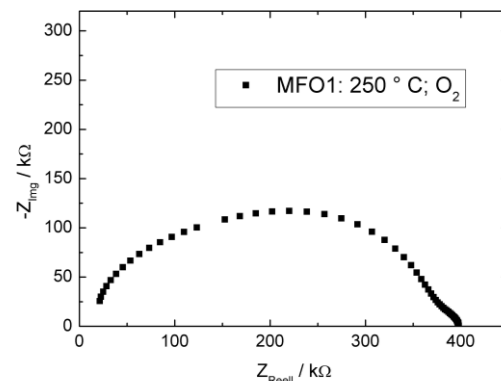
5.1.1 IMPEDANSSPEKTROSKOPI

Frekvensavhengigheten til impedansen ble målt ved ulike temperaturer og ulike atmosfærer. Figur 5.1 til Figur 5.4 viser Nyquist-diagram for MFO1 og MFO2 ved ulike temperaturer og atmosfærer. Sveipene ble gjort etter en gradvis avkjøling i den respektive atmosfæren, og er følgelig avhengig av prøvens termiske historie. Sveipene for MFO1 viste antydninger til to halvsirkler, og ble tilpasset til den ekvivalente kretsen vist i Figur 5.5. Parallellkoblingen med C stammer her fra bakgrunnskapasitansen fra målecellen og multiplexeren. Det kan virke som om de store halvsirklene ikke ender i origo ved høye frekvenser, men dette antas å stamme fra induktive bidrag. Verdiene ved høyest frekvens ($> 10^5$ Hz) har derfor blitt neglisjert ved tilpasning av kurvene.

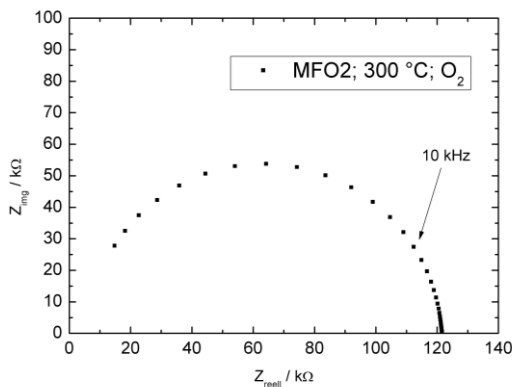
Tabell 5.1 viser spesifikk kapasitans og motstand beregnet for hvert av krets-elementene for MFO1 og MFO2. Det har blitt antatt at bidrag med kapasitans i området $10^{-11} \text{ Fcm}^{-1}$ stammer fra bulktransport. Kapasitanser på omtrent 10^{-8} Fcm^{-1} ble tilegnet transport over korngrensene. Det kan merkes at den spesifikke korngrensemotstanden ble beregnet til å være 3 størrelsesordner større enn bulk i MFO1, mens den bare er en faktor 10 høyere i MFO2.



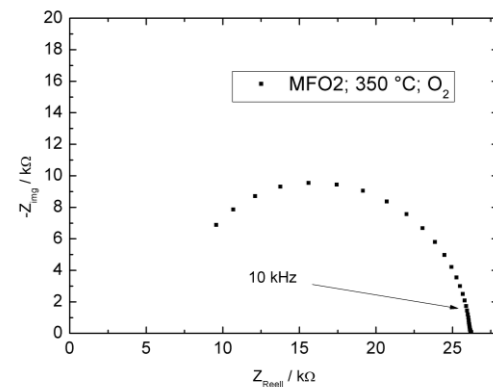
Figur 5.1: Impedanssveip ved 250 °C for MFO1 i argon.



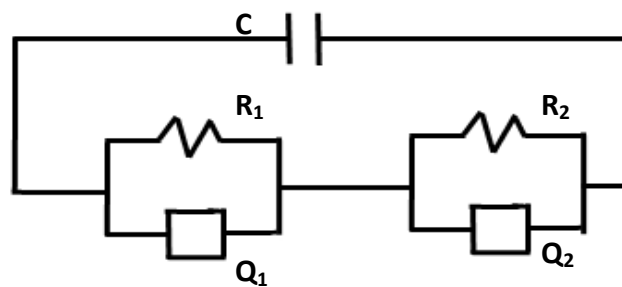
Figur 5.2: Impedanssveip for MFO1 ved 250 °C i oksygen.



Figur 5.3: Impedanssveip for MFO2 ved 300 °C i oksygen.



Figur 5.4: Impedanssveip for MFO2 ved 350 °C i oksygen.



Figur 5.5: Ekvivalent krets anvendt der det kan observeres to halvsirkler i impedanssveipet.

Sveipene for MFO1 ved lave temperaturer viste to halvsirkler, hvor den store halvsirkelen ble tilskrevet bulk mens den lille tilsvarte korngrænse, basert på kapasitansverdiene fra Tabell 5.1. Ved 600 °C kunne ikke lenger bulkhalvsirkelen observeres, og sveipet ble tilpasset med en $R_1(R_2Q_2)$ -krets, der R_1 tilskrives bulkmotstanden og (R_2Q_2) korngrænsebidraget. Ved temperaturer over 600 °C var

impedansen fullstendig dominert av induktive ledd, og sveipene lot seg dekonvolutere. For MFO2 viste sveipene kun én halvsirkel ved alle temperaturer, tilskrevet bulktransport opp til og med 400 °C i oksygen. I argon ble det ved ett tilfelle observert en halvsirkel tilskrevet korn grensetransport ved 400 °C. Ved høyere temperaturer enn dette var impedansen fullstendig dominert av induktans, og ingen halvsirkler kunne observeres.

Alle temperatur- og atmosfæreavhengigheter som presenteres i påfølgende avsnitt, ble målt ved en konstant frekvens på 10 kHz. Fra sveipene ved ulik temperatur for MFO2 (Figur 5.3 og Figur 5.4) kan det observeres at denne frekvensen ligger på bulkhalvsirkelen ved lave temperaturer, før den gradvis flytter seg over mot det som antas å være et korn grensebidrag ved økende temperaturer. Over 500 °C vil impedansen målt ved konstant frekvens inneholde bidrag fra både korn grense og bulk. Tilsvarende effekt ble observert for MFO1.

Tabell 5.1: Dekonvoluteringsdata fra impedanssveip for a) MFO1 og b) MFO2

Temp (°C)	Atmosfære	C_1 (pFcm ⁻¹)	R_1 (kΩcm)	C_2 (nFcm ⁻¹)	R_2 (MΩcm)
250	Fuktig Ar	26	63	570	19
250	Fuktig O ₂	11	400	-	-
250	Tørr O ₂	8.2	510	350	160
600	Tørr O ₂	-	0.0015	48	0.028

a)

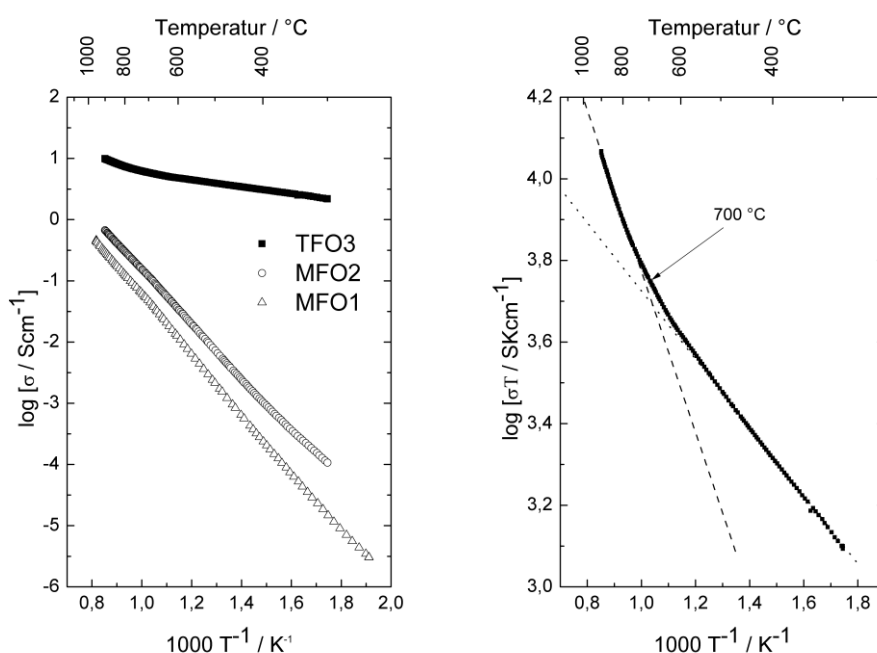
Temp (°C)	Atmosfære	C_1 (pFcm ⁻¹)	R_1 (kΩcm)	C_2 (nFcm ⁻¹)	R_2 (kΩcm)
150	Ar*	58	63	-	-
250	Ar*	39	5.1	-	-
400	Ar*	-	0.50	2.2	4.0
300	Ar	11	100	-	-
350	Ar	7.4	17	-	-
400	Ar	9.6	3.9	-	-
200	O ₂	17	1700	-	-
250	O ₂	11	650	-	-
300	O ₂	12	120	-	-
350	O ₂	7.7	26	-	-

b)

* Sveip gjort etter avkjølingsmåling av MFO2 i argon vist i Figur 5.7. Dette ga en lavere motstand enn de resterende sveipene i argon, som ble gjort en stund senere med høyere totalmotstand.

5.1.2 TEMPERATUR- OG ATMOSFÆREAVHENGIGHETER

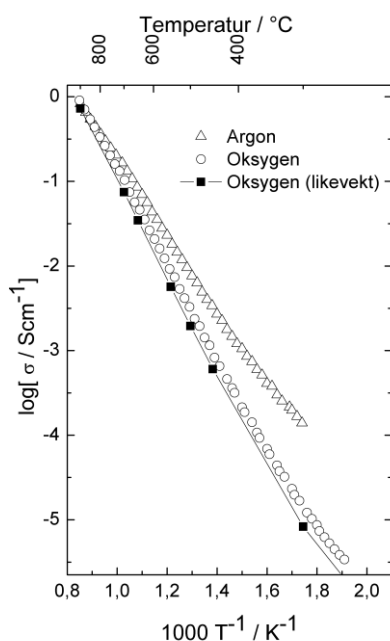
Figur 5.6a viser logaritmen av ledningsevnen til Fe_2O_3 med varierende doping som funksjon av invers temperatur i fuktig oksygen. Den donordopede prøven utviser høyest ledningsevne ved alle temperaturer, samt en relativt lav temperaturavhengighet i forhold til de akseptordopede prøvene. Det kan også merkes at ledningsevnen i MFO2 er omtrent dobbelt så stor som i MFO1, proporsjonalt med forskjellen i akseptorkonsentrasjon. Figur 5.6b viser et plott av $\log(\sigma T)$ mot $1/T$. De beregnede stigningstallene i de lineære områdene kan direkte konverteres til aktiveringsenergien, med antagelse om en mobilitetsprosess dominert av aktivert hoppemekanisme.



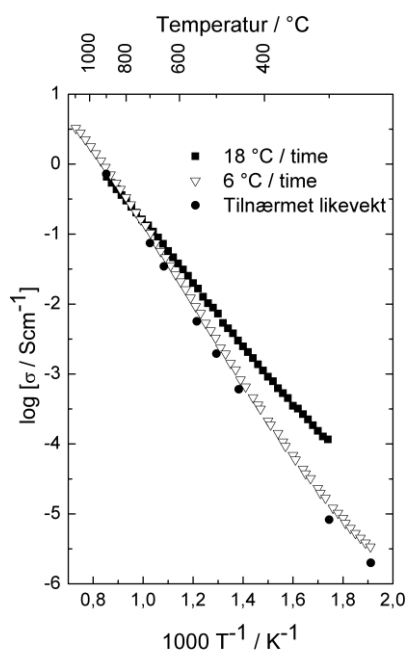
Figur 5.6: a) Ledningsevne mot invers temperatur for TFO3, MFO1 og MFO2 i fuktig oksygen. b) $\log(\sigma T)$ mot T^{-1} for TFO3. Stiplede linjer markerer et tilnærmet stigningstall over og under 700 °C.

Figur 5.7 viser den totale ledningsevnen til MFO1 og MFO2 i fuktig argon- og oksygenatmosfære mot invers temperatur. Ledningsevnen målt i argon ligger jevnt over høyere enn den målt i oksygen, med en mer prominent effekt ved lave temperaturer. Det kan også merkes at forskjellen mellom Ar og O_2 er større for MFO1 enn for MFO2. For TFO3 var det ikke mulig å detektere noen effekt av $p\text{O}_2$ eller $p\text{H}_2\text{O}$ på ledningsevnen ved noen temperatur. Den observerte $p\text{O}_2$ -effekten i Figur 5.7 var ikke reproducerbar ved lave temperaturer, der isoterme målinger ga en konstant ledningsevne fra oksygen til argon. Først over 700 °C ble en liten, men reproducerbar, $p\text{O}_2$ -effekt observert.

Figur 5.8 viser hvordan avkjølingsraten påvirker lavtemperaturledningsevnen til MFO2 i oksygenatmosfære. Ved raskere avkjøling endes det opp med en høyere ledningsevne ved lav temperatur.



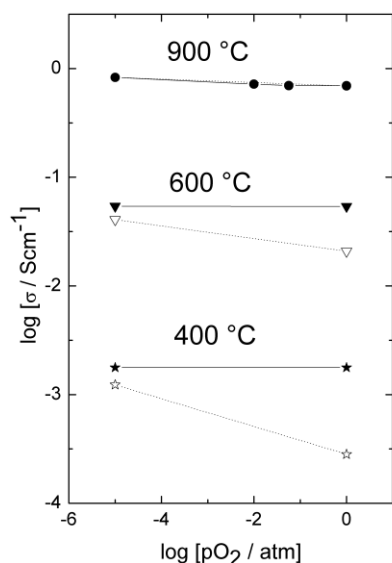
Figur 5.7: Temperaturavhengigheter for MFO2 målt i oksygen og argon med en avkjølingsrate på 6 °C/time.



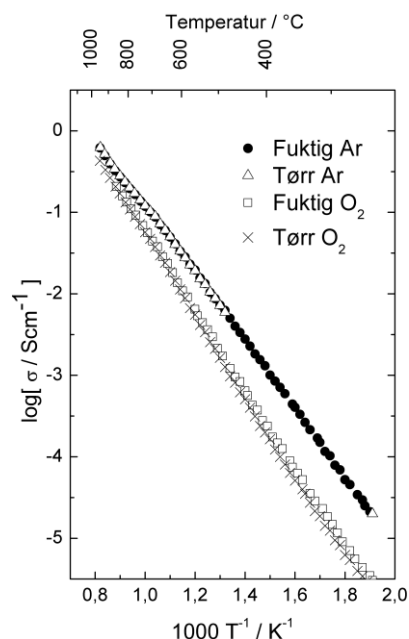
Figur 5.8: Effekt av avkjølingsrate på lavtemperaturledningsevnen i O₂ for MFO2.

Figur 5.9 viser $\log(\sigma)$ mot $\log(pO_2)$ ved ulike temperaturer. De åpne punktene med prikkete linje mellom viser tilsvarende resultat fra avkjølingsmålingene. Ledningsevnen avtar generelt med økende pO_2 ved 900 °C, men det beregnede stigningstallet på $pO_2^{-1/40}$ samsvarer ikke med noen av modellene for pO_2 -avhengighet vist i Brouwerdiagrammet i Figur 2.1. Merk at de isoterme målingene ikke klarer å gjenskape forskjellen mellom argon og oksygen fra avkjølingsmålingene. Det kan også nevnes at de isoterme målingene ble gjort etter en avkjøling i argon, og at ledningsevnen dermed tilsvarende de oppnådde verdiene for argonavkjøling.

Figur 5.10 viser ledningsevnen til MFO1 i tørr og våt oksygen og argon som funksjon av invers temperatur. Det kan merkes en liknende effekt av pO_2 som for MFO2, med høyere ledningsevne i argon enn i oksygen, spesielt ved lave temperaturer. Ledningsevnen virker også å være upåvirket av vanndamptrykket, noe som senere ble reproduisert isotermt. Den samme uavhengigheten mellom ledningsevne og pH_2O ble også observert for MFO2.



Figur 5.9: pO_2 -avhengighet for MFO2 ved ulike temperaturer. De åpne punktene med stiplet linje er tilsvarende resultat fra avkjølingsmålingene.



Figur 5.10: Effekt av vanddamptrykk på ledningsevnen i MFO1

Temperaturavhengighetene til både donor- og akseptordopede prøver utviser en avbøyning av kurven ved omtrent 700 °C. Dette er spesielt tydelig for TFO3 i Figur 5.6, men også for MFO1 og 2 kan det observeres en liten endring i temperaturavhengigheten. Basert på denne observasjonen har aktiveringsenergiene blitt beregnet over og under 700 °C. For TFO3 kan det merkes at aktiveringsenergien over 700 °C er markant høyere enn under, mens aktiveringsenergien for de akseptordopede prøvene ikke viser noen stor endring over og under T_N . Tabell 5.2 viser beregnede aktiveringsenergi over og under 700 °C, basert på en antatt aktivert hoppemekanisme beskrevet i avsnitt 2.2.

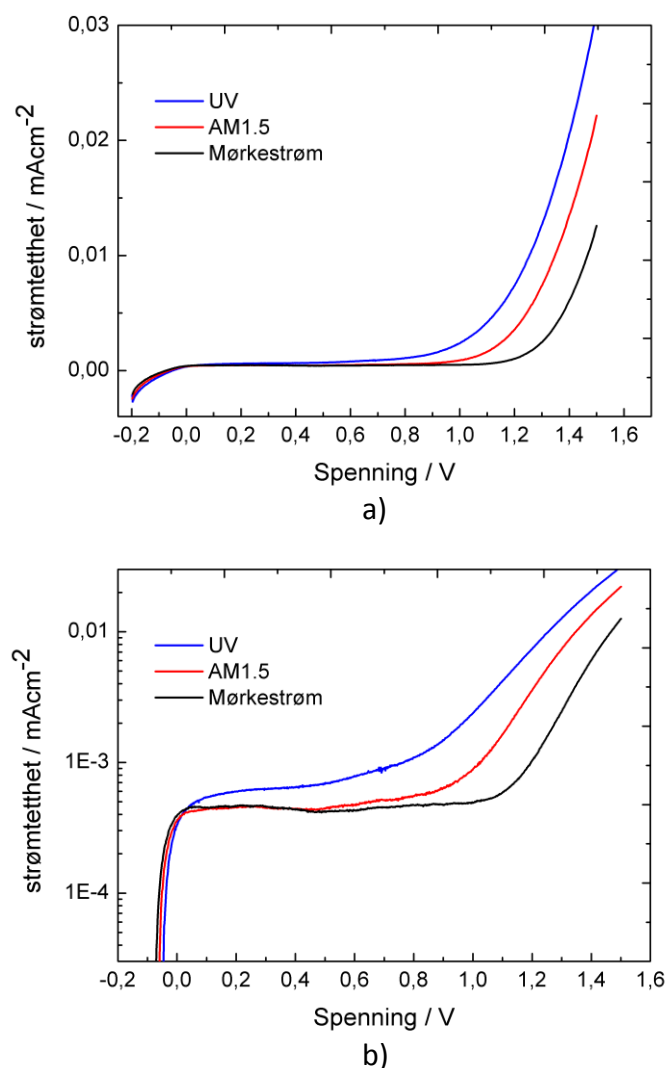
Tabell 5.2: Oppsummering av beregnede aktiveringsenergier for ulike prøver, atmosfærer og avkjølingsrater. Oppgitt usikkerhet er standardavviket ved lineærregresjon.

Prøve	Atmosfære	Avkjølingsrate / °C/time	$E_a < T_N$ / eV	$E_a > T_N$ / eV
TFO3	Fuktig O ₂	18	0.169 ± 0.002	0.35 ± 0.04
MFO1	Fuktig O ₂	18	1.03 ± 0.03	1.02 ± 0.02
MFO1	Fuktig O ₂	6	1.20 ± 0.03	1.22 ± 0.02
MFO1	Fuktig Ar	18	0.89 ± 0.03	0.86 ± 0.02
MFO2	Fuktig O ₂	6	1.16 ± 0.02	1.13 ± 0.02
MFO2	Fuktig O ₂	18	0.92 ± 0.02	0.94 ± 0.02
MFO2	Fuktig Ar	6	0.98 ± 0.02	0.95 ± 0.02
MFO2	Fuktig Ar	18	0.91 ± 0.02	0.89 ± 0.02

5.2 FOTOELEKTROKJEMI

Fotoelektrokjemiske målinger har blitt gjennomført på sintrede polykrystallinske prøver av Fe₂O₃ dopet med MgO og TiO₂.

Strøm-spenning-karakteristikken til donordopet Fe₂O₃ ble undersøkt i mørket og under UV-bestråling med og uten luftmassefilter. Resultatet av et slikt lineært spenningssveip vises i Figur 5.11. Merk at det også uten belysning begynner en relativt kraftig oksiderende strøm ved omtrent 1.3 V.. Den røde og den blå kurven viser strøm-spenning-karakteristikken ved belysning med hhv. AM1.5-lys og ufiltrert UV-lys. Fra disse grafene virker det tydelig at det er en markant effekt av innkommende fotoner på strømmen gjennom cella, med et påført potensial over 1 V. I Figur 5.11b vises logaritmen av den målte strømtettheten. Ut fra denne grafen kan potensialet der fotostrømmen blir merkbart større enn mørkestrømmen bestemmes, også kalt startpotensialet for fotostrøm. For UV-bestråling er startpotensialet omtrent ved 0 V, mens det for filtrert lys ikke starter før ved omtrent 0.6 V.

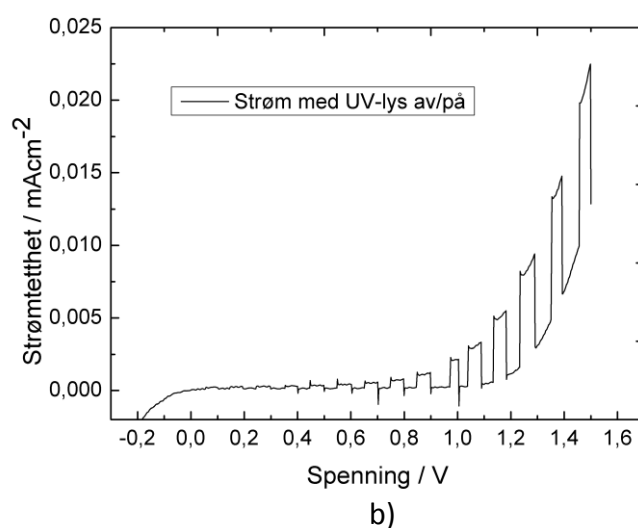
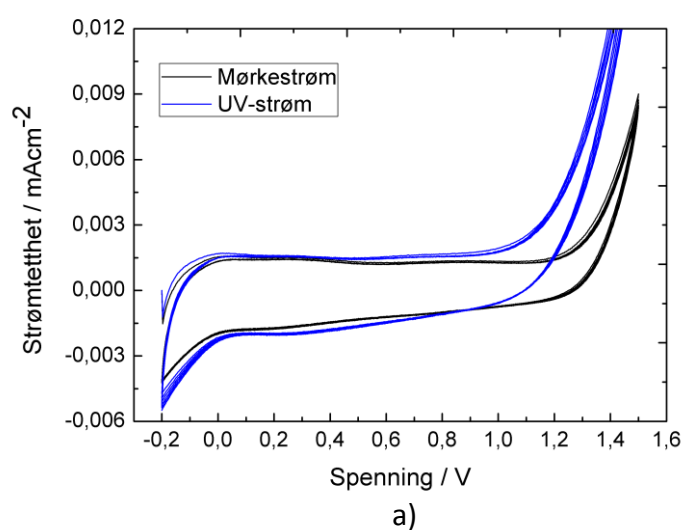


Figur 5.11: Plott av strømtetthet (j) for donordopet jernoksid med og uten belysning i en Na_2SO_4 -elektrolytt; a) lineær skala, b) logaritmisk skala. Startpotensialet for fotostrøm ved UV- og AM1.5-belysning kan finnes fra b). De lineære sveipene ble gjennomført med en rate på 5 mV/s.

De lineære strøm-spenning-sveipene vist i Figur 5.11 ble gjennomført på forskjellige tidspunkter. Det kan dermed ikke utelukkes at det kan være en forskyvning i resultatene over tid. For å teste tidsavhengigheten og reproduserbarheten av målingene ble en serie med syklovoltametriske målinger gjennomført. Figur 5.12a viser resultatet av en slik måling. Det kan observeres at resultatene er stabile og reproduserbare, samtidig som det er en markant forskjell i responsen med og uten UV-belysning. Strøm-spenning-karakteristikken viser en gjentagende hysteres, både med og uten belysning. Dette kan skyldes en opphopning av ladning ved økende påført spenning, som gir opphav til en negativ strøm når spenningen senkes igjen.

Det ble i dette tilfellet kjørt annenhver syklus med og uten lys, og resultatene vises å være meget reproducerbare.

Videre ble et lineært sveip hvor lyset skrus av og på jevnlig gjennomført. Figur 5.12b viser at innføring av UV-stråling har en umiddelbar effekt på strømmen ved positivt påført potensial og at effekten av fotonene øker drastisk med økende spenning. En siste detalj som kan observeres er at fotostrømmen hopper rett til et maksimum i det lyset skrus på, før det jevnes ut og ender opp på en stabil fotostrøm. På samme måte går strømmen gjennom et minimum før det jevnes ut til mørkestrømmen når lyset skrus av.



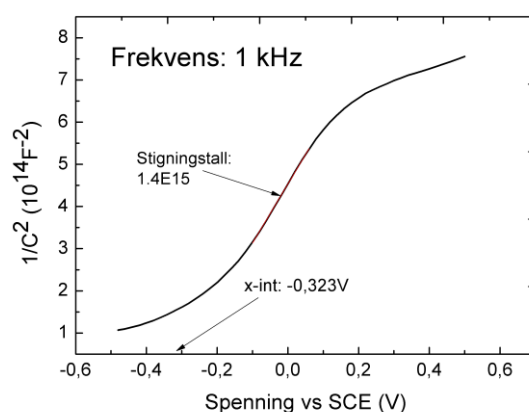
Figur 5.12: a) Syklovoltametrisk plott med og uten UV-belysning, med en rate på 20 mV/s. b) Tidsuavhengig måling av fotostrøm, der lys blir skrudd av og på jevnlig i løpet av målingen. Raten på dette sveipet er 5 mV/s.

For å finne ut hvor stor andel av de innkommende fotonene ga anvendbare elektron-hull-par ble det anvendt data for fotonfluksen ved AM1.5-belysning fra *American Society for Testing and Materials (ASTM)* [67]. Det ble kun tatt hensyn til fotoner med energi høyere enn det forventede båndgapet på 2 eV. Basert på disse dataene ble det beregnet en forventet strømtetthet på 3.19 mAcm^{-2} . Tabell 5.3 viser det beregnede samlede eksterne kvanteutbyttet for konvertering av fotoner til strøm. Det vises tydelig at selv ved de høyeste spenningene blir under ett av hundre fotoner anvendt til å generere en strøm gjennom cellen. Det kan sies å være en akseptabel verdi sammenlignet med tidligere rapporterte verdier for prøver med mer sofistikert prepareringsmetode og høyere overflateareal. Imidlertid ble de beregningene gjennomført på monokromatisk lys, mens det i denne studien ble anvendt luftmassefilter og en beregning av alle fotoner med energi over 2 eV.

Tabell 5.3: Beregnet fotostrøm og fotokonvertering (IPCE) for det fotoelektrokjemiske oppsettet ved økende spenning

Spenning (V)	Fotostrøm (μAcm^{-2})	Fotonkonvertering (%)
0	0.35	0.011
0.3	0.45	0.013
0.6	0.47	0.015
0.9	0.63	0.020
1.2	3.5	0.110
1.5	22	0.683

Elektrokjemiske impedansmålinger ble gjennomført for å generere Mott-Schottky-plott av $1/C^2$ mot spenning, som vist i Figur 5.13. Impedans som funksjon av spenning ble målt ved utvalgte frekvenser, PowerCorr [68] konverterte deretter den målte verdien til admittans, før kapasitansen ble beregnet fra formelen $Y_{im} = i\omega C$. Mott-Schottky-likningen (likning (2.46)) ble anvendt for å beregne donorkonsentrasjonen og flatbåndpotensialet til halvlederen i PEC-cellen. Tabell 5.4 viser beregnede verdier for målinger gjort ved 0.1, 1 og 10 kHz. Det kan observeres at resultatene varierer stort fra måling til måling. Donorkonsentrasjonen avviker betraktelig fra en forventet verdi på omtrent 10^{21} cm^{-3} for Fe_2O_3 dopet med 3 mol% TiO_2 . Flatbåndpotensialet varierer også relativt mye for de forskjellige målingene, men det kan muligens konkluderes med at dette potensialet er negativt relativt til SCE. Et negativt flatbåndpotensial er ønskelig, da det tilsier at ledningsbåndet i elektroden ligger over reduksjonspotensialet til hydrogen.

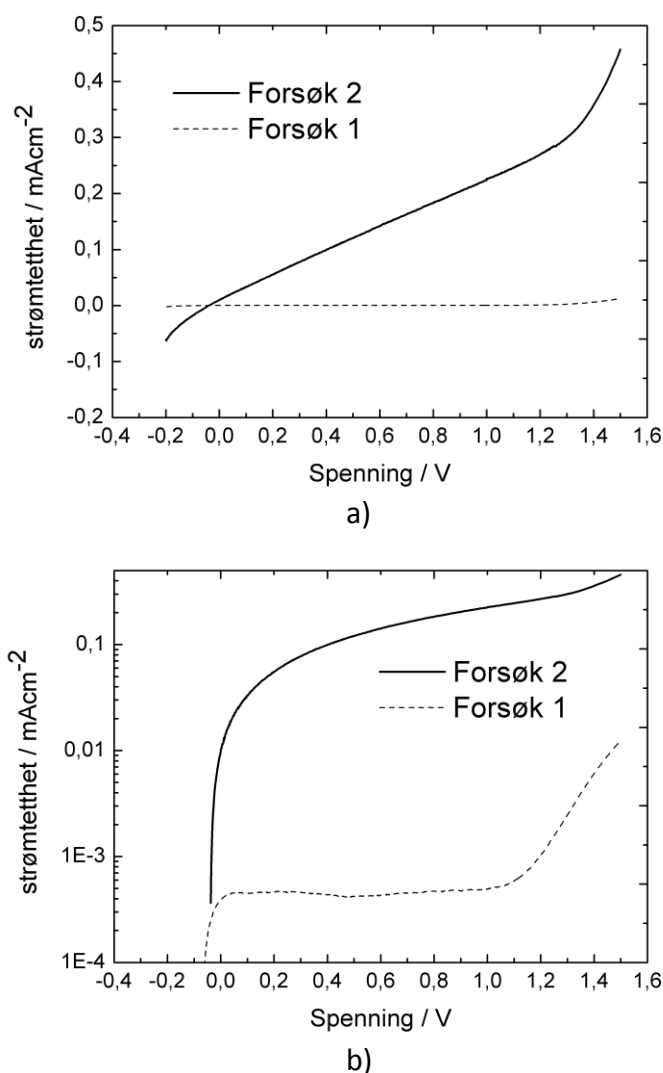


Figur 5.13: Mott-Schottky-plott ved 1 kHz. Stigningstall og skjæringspunkt med x-aksen for den lineære delen brukes til beregning av hhv. donorkonsentrasjon og flatbåndpotensial.

Tabell 5.4: Flatbåndpotensial og donorkonsentrasjon beregnet fra Mott-Schottky-plott ved forskjellige frekvenser. Usikkerheter er ikke oppgitt, da måleusikkerheten er større enn standardavviket ved tilpasning.

Frekvens (kHz)	Donorkonsentrasjon (cm^{-3})	Flatbåndpotensial (V vs. SCE)
0.1	3.85E+18	-0.43
1	1.79E+17	-0.35
10	1.47E+16	-0.73

Målingene ovenfor ble på et senere tidspunkt forsøkt repetert, samt en ny prøve av lik sammensetning ble testet. Den målte strømmen viste da en lineær avhengighet av påført spenning, analogt med en ohmsk kontakt. Det ble forsøkt med forskjellige kontakter og elektrolytter, men i alle tilfelle var det kun en lineær respons som ble registrert. Strømmen var også flere størrelsesordner høyere enn den for de tidligere målingene, som kan observeres i Figur 5.14. Det var vanskelig og detektere noen fotostrøm i dette systemet, ettersom strømmen i mørket var flere størrelsesordner høyere enn fotostrømmen. Kun ved spenninger over 1.3 V var det mulig å detektere en minimal forskjell mellom strøm i mørket og under belysning. Liknende resultat ble målt på akseptordopede prøver av Fe_2O_3 , hvor det også viste seg vanskelig å registrere noe annet enn det lineære regime. Målinger på udopet Fe_2O_3 som anode var dominert av støy, og ga derfor ingen målbar strøm for noen påførte spenninger. Det antas at dette skyldes veldig lav ledningsevne.



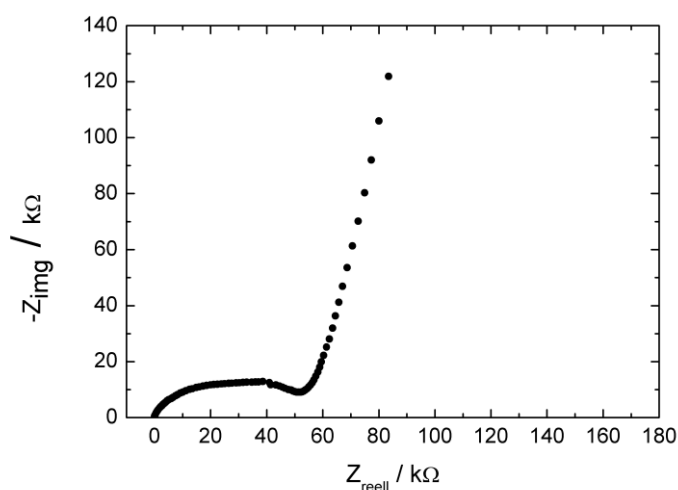
Figur 5.14: Strøm-spenning-karakteristikk for donordopet Fe_2O_3 vist med lineær (a) og logaritmisk (b) skala. Forsøk 2 viser en ohmsk oppførsel med en betydelig høyere strøm første forsøk. Målingene ble gjort med en rate på 20 mV/s.

For å kunne bestemme hva som lå til grunn for den varierende oppførselen ble motstanden beregnet for forsøk 1 og 2. I forsøk 1 ble kurven delt opp i to områder; område 1 er mellom 0 og 1,2 V der strømmen øker meget lite, mens område 2 er over 1,3 V der den anodiske strømmen begynner å gjøre seg gjeldende. For forsøk 2 ble motstanden beregnet i det tilnærmet lineære området mellom 0 og 1 V. De beregnede motstandene er vist i Tabell 5.5.

Tabell 5.5: Beregnede motstander for ulike forsøk og spenningsintervall. Usikkerheten er standardavviket ved lineærregresjon av de ulike områdene i Figur 5.14.

Forsøk	Område	Motstand (Ω)
1	1	$3.2 \pm 0.1 \times 10^7$
1	2	$6.2 \pm 0.1 \times 10^4$
2	1	4.70 ± 0.01
2	2	1.11 ± 0.01

Under den første måleserien ble det også tatt opp et elektrokjemisk impedanssveip, presentert i Figur 5.15. Sveipet ble gjort ved 0 V, som tilsvarer den flate delen av mørkestrømkurven fra DC-målingene. Ved høye frekvenser ble det målt en nedtrykt halvsirkel, tilpasset som et (RQ)-element med en beregnet motstand på $4.5 \times 10^4 \Omega$ og kapasitans på $3.8 \times 10^{-9} \text{ F cm}^{-2}$. Det kan merkes at motstanden i dette elementet samsvarer godt med motstanden i område 2 fra Tabell 5.5. Ved lave frekvenser kan det virke som om det finnes en blokkerende elektrodereaksjon. En slik kraftig oppsving i imaginær impedans ved lave frekvenser kan ofte tyde på dette. Denne ble forsøkt tilpasset til et (RQ)-element, som ga en motstand på omtrent 10^7 - $10^8 \Omega$. Dette er i samme størrelsesorden som motstanden beregnet for område 1, der strømmen er praktisk talt flat med økende spenning, som også vil være området vi forventer å måle ved DC-målinger.



Figur 5.15: Elektrokjemisk impedanssveip gjort ved en oscillasjonsspenning på 10 mV, og en bias på 0 V.

6 DISKUSJON

6.1 ELEKTRISK KARAKTERISERING

I dette delkapittelet vil den elektriske karakteriseringen av donordopet og akseptordopet Fe_2O_3 diskuteres. Ulike modeller for defektstruktur og mobilitetsmekanismer vil bli foreslått for å forklare de observerte effektene av temperatur, partialtrykk og dopantkonsentrasjon.

6.1.1 DONORDOPET

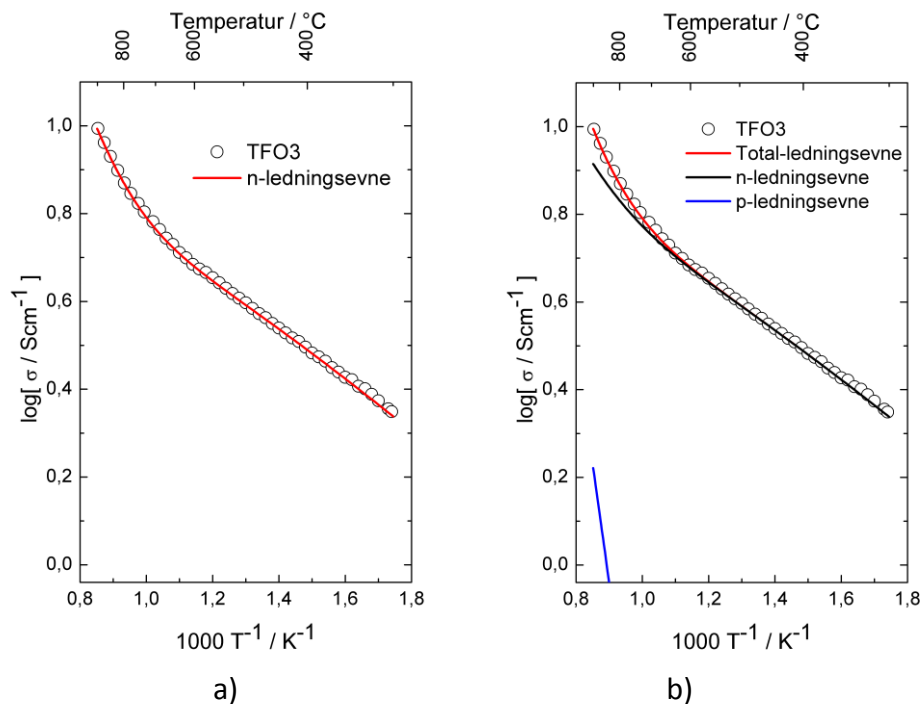
Den lave aktiveringsenergien for ledningsevne i Fe_2O_3 dopet med 3 mol% TiO_2 (TFO3) ved lave temperaturer antas å skyldes en konstant konsentrasjon av elektroner gitt av donorkonsentrasjonen. Ved høyere temperaturer indikerer derimot økningen i aktiveringsenergi en innføring av flere elektroner, sannsynligvis kompensert av elektronhull:

$$n = N_D + p \quad (6.1)$$

Basert på denne defektmodellen, kan to ulike modeller for den total ledningsevnen utledes. Dersom $n \gg p$ vil den totale ledningsevnen domineres av elektroner ved alle temperaturer, mens for situasjonen $n \geq p$ vil i tillegg elektronhullene bidra til den totale ledningsevnen ved høye temperaturer. Kurvetilpasninger med tilhørende transport- og konsentrasjonsparametre er vist i Figur 6.1 og Tabell 6.1.

Tabell 6.1: Tilpassede parametre for TFO3. Rapportert usikkerhet er standardavviket fra kurvetilpasning i TableCurveTM [69].

Modell	$N_d / 10^{20} \text{cm}^{-3}$	E_g / eV	$\Delta H_{\text{mob},n} / \text{eV}$	$\mu_{0,n} / \text{Kcm}^2/\text{Vs}$	$\Delta H_{\text{mob},p} / \text{eV}$	$\mu_{0,p} / \text{Kcm}^2/\text{Vs}$
Kun elektroner	2.71 ± 0.08	$1.00 \pm 6\text{E-}3$	$0.169 \pm 2\text{E-}3$	850 ± 27	-	-
Elektroner og hull	12.1 ± 0.1	$0.77 \pm 8\text{E-}3$	$0.169 \pm 2\text{E-}3$	190 ± 1	0.54 ± 0.07	6000 ± 3500



Figur 6.1: Kurvetilpasning av ledningsevnen til TFO3 basert på a) kun n-ledningsevne, b) n- og p-ledningsevne.

I modellen basert kun på n-ledningsevne (Figur 6.1a) kan det merkes at N_D virker å være noe lavere enn den forventede verdien på $1.21 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ for en prøve dopet med 3 mol% TiO_2 , mens verdien stemmer godt overens for modellen basert på bidrag fra både hull og elektroner. Mobilitetsentalpien ($\Delta H_{\text{mob},n}$) på 0.169 eV funnet for begge modeller er sammenlignbar, men noe høyere enn litteraturverdien på 0.11 eV [40]. $\Delta H_{\text{mob},p}$ funnet for hullbidraget er omtrent lik litteraturverdien for hull i en udopet prøve [15, 16]. Den tilpassede pre-eksponentielle verdien for elektronmobilitet er også sammenlignbar med litteraturverdiene, spesielt for modellen basert på n- og p-ledningsevne. I samme modell kan det merkes at den pre-eksponentielle for hullmobiliteten ble tilpasset til å være i størrelsesorden 10^3 - $10^4 \text{ Kcm}^2/\text{Vs}$, noe som ligger i det midlere sjiktet av verdiene oppgitt i litteraturen (Tabell 3.2). Det kan dermed virke som om en modell basert på en ledningsevne fullstendig dominert av elektroner ved lave temperaturer, med et økende minoritetsbidrag fra hull ved høye temperaturer er mest sannsynlig. Ved 600°C antas det $n = N_D \gg p$, som gir en elektronmobilitet på $0.018 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dette er sammenlignbart med verdiene mellom 0.01 og $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ funnet av Morin [40].

Denne modellen stemmer også godt overens med resultatene fra Morin og Gardner et al. [14-16] sine funn som indikerte at hull hadde høyere mobilitet enn elektroner ved høye temperaturer. Selv om det tilpassede båndgapet er vesentlig lavere enn

litteraturverdien på 1.8-2.1 eV for det optiske båndgapet til Fe_2O_3 [13, 33], tilsvarer det uttrykket Warnes et al. fant for K_i [17]:

$$np = 1.34 \times 10^{42} \exp\left(-\frac{0.78 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (6.2)$$

Noe av årsaken til et lavere beregnet båndgap kan stamme fra båndgapets egen temperaturavhengighet. For eksempel vil båndgapet til silisium endres fra 1.4 eV ved romtemperatur til 1.2 eV ved 800 °C [70]. Det vil allikevel ikke være sannsynlig å anta en halvering av båndgapet fra romtemperatur til 800 °C i Fe_2O_3 . Det lave beregnede båndgapet kan derimot indikere at området med økende aktiveringsenergi stammer fra en overgang fra konstant til økende elektronkonsentrasjon, altså fra $n = N_D$ til $n = N_D + p$. I så tilfelle vil en observere en videre økning i aktiveringsenergien ved høyere temperaturer, før den konvergerer til verdien for båndgapet. Dette vil ikke modellen benyttet her kunne ta hensyn til, noe som fører til en undervurdering av båndgapet i tilpasningen.

Videre kan det også tenkes at det finnes et termisk båndgap som er mindre enn det observerte optiske, noe Morin foreslo i sin artikkel fra 1954 [13]. Det vil imidlertid vanskelig la seg jamføre med aktiveringsenergien på omtrent 1.1 eV i det intrinsiske området, tilskrevet halve båndgapet som følge av intrinsisk ionisasjon av elektroner og hull, observert i senere studier [16, 17, 21].

Imidlertid kan det spekuleres i at den observerte endringen i aktiveringsenergi ikke skyldes en endring i ladningsbærerkonsentrasjon, men derimot den magnetiske overgangen fra antiferromagnetisk til paramagnetisk fase. Det har tidligere blitt vist at denne faseovergangen forekommer omtrent ved 690 °C [34], i god overenskomst med temperaturen for det observerte skiftet i aktiveringsenergi. Dette vil diskuteres i mer detalj senere i kapittelet.

6.1.2 AKSEPTORDOPET

I følgende avsnitt vil ulike defekt- og transportmodeller for de akseptordopede prøvene bli presentert. For de akseptordopede prøvene vil det tas utgangspunkt i følgende totale elektronøytralitet:

$$[Mg_{Fe}'] + n = [Si_{Fe}^\bullet] + 2[v_O^{\bullet\bullet}] + p + [OH_O^\bullet] \quad (6.3)$$

DEFEKT- OG TRANSPORTMODELL

Basert på de eksperimentelle resultatene presentert i kapittel 5, synes det klart at defektstrukturen og ledningsevnen til akseptordopet Fe_2O_3 kan forklares med en kombinasjon av bulk og korn grenseeffekter. Følgende avsnitt vil av den grunn først ta for seg mulige defektstrukturer for bulk Fe_2O_3 , før effekter av korn grenser diskuteres.

Effekten av pO_2 og akseptorkonsentrasjon på de akseptordopede prøvenes ledningsevne virker å være noe motsigende. En nedgang i ledningsevne ved økt pO_2 blir normalt sett på som en indikator på n-ledningsevne, mens den proporsjonale økningen i ledningsevne med økt akseptorkonsentrasjon indikerer en innføring av elektronhull som kompenserende ladningsbærere. Videre er den beregnede aktiveringsenergien for ledningsevne omtrent halve båndgapet, noe som indikerer intrinsisk ionisering. Det ble heller ikke observert noen effekt av pH_2O på ledningsevnen i verken MFO1 (1 mol% MgO) eller MFO2 (2 mol% MgO). Det antas derfor at protoner ikke medvirker i den totale elektronøytraliteten. Dette vil diskuteres i mer detalj senere i delkapittelet.

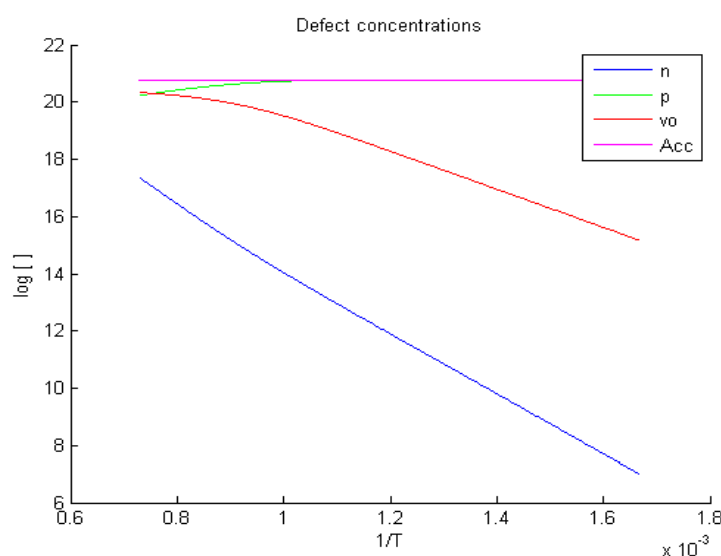
Ut i fra antydninger til silisiumurenheter fra EDS-analyse (se avsnitt 4.1), kan det tenkes at prøven er effektivt udopet. De innførte akseptorene vil i så fall kompenseres av silisium som oppfører seg som donorer, og ingen ekstra ladningsbærere blir tilført materialet:

$$[Mg_{Fe}'] = [Si_{Fe}^\bullet] \quad (6.4)$$

Ved en slik effektivt udopet defektstruktur, vil det forventes at prøven domineres av intrinsisk ionisasjon med en konstant konsentrasjon av elektroner og hull som funksjon av pO_2 som observert i Figur 5.9. Dette stemmer godt med den beregnede aktiveringsenergien for ledningsevne mellom 0.86 og 1.22 eV, som er sammenlignbart med tidligere rapporterte verdier i det intrinsiske området [17, 21]. Imidlertid vil ikke en slik modell forklare en proporsjonal økning i ledningsevne med

økende akseptorkonsentrasjon (Figur 5.6), med mindre MFO2 også hadde en tilsvarende stor økning i silisiumkonsentrasjon i forhold til MFO1. Dette er urealistisk ettersom en våtkjemisk metode (MFO2) vil gi mindre Si-urenheter enn en faststoff-metode (MFO1) som innebærer kulemølling i en agatmorter. Basert på tidligere studier av udopede prøver [15, 17] vil det også forventes en innfrysning av oksygenvakanser og elektroner med påfølgende utflatning av ledningsevnekurven ved lave temperaturer, hvilket som ikke ble observert for prøvene studert i denne oppgaven. Som nevnt i avsnitt 4.1 var kvantiseringen av silisiumkonsentrasjon meget usikker som følge av polering med SiC-papir som kunne gi overflatepartikler av SiC på prøven.

Basert på foregående diskusjon, synes det sannsynlig at Si-urenhetene kun er tilstede som minoritetsdefekter og at prøvene er effektivt akseptordopede. Hull og oksygenvakanser vil da være de dominerende positive kompenserende defektene. Med utgangspunkt i Dieckmanns konstant K_v beskrevet i avsnitt 3.1.3, likevektskonstanten K_i^{12} med et båndgap på 2.0 eV og elektronøytraliteten i likning (6.5) kan omtrentlige konsentrasjonsprofiler for de ulike defektene ved økende temperatur beregnes. Resultatet av en slik beregning er vist i Figur 6.2.



Figur 6.2: Logaritmen til beregnede defektkonsentrasjoner som funksjon av invers temperatur

¹² Det blir her brukt K_i for plassfraksjoner. Dette oppnås ved å dividere den normale likevektskonstanten med antall tilstander, her antatt å være kationkonsentrasjonen. Uttrykket blir da tilnærmet lik $K_i = \exp(-2eV/kT)$ basert på et båndgap på omtrent 2 eV.

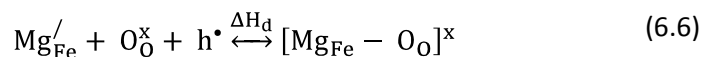
Konsentrasjonene i Figur 6.2 er kun estimerer, men de indikerer at hull vil være de dominerende ladningskompenserende defektene ved lave temperaturer med et økende bidrag fra oksygenvakanser ved økt temperatur.

$$p + 2[v_O^{\bullet\bullet}] = [Mg_{Fe}'] \quad (6.5)$$

Ved lave og moderate temperaturer kan det antas at $p \gg 2[v_O^{\bullet\bullet}]$, og hullkonsentrasjonen er konstant lik $[Mg_{Fe}']$. Dette forklarer uavhengigheten av pH_2O (Figur 5.10), den tilsynelatende minimale effekten av pO_2 (Figur 5.9), samt den proporsjonale økningen i ledningsevne med akseptorkonsentrasjon vist i Figur 5.6. Det vil også medføre at aktiveringsenergien for ledningsevne kun består av mobilitetsentalpien for hull, $\Delta H_{mob,p}$. En rask sammenligning av litteraturverdiene for $\Delta H_{mob,p}$ (Tabell 3.2) med de målte aktiveringsenergiene i denne oppgaven (Tabell 5.2), antyder en vesentlig høyere mobilitetsentalpi for hull i denne studien enn hva som er rapportert tidligere [14-16, 41].

I dette arbeidet har det imidlertid blitt dopet med høyere magnesiumkonsentrasjoner (1 og 2 mol% MgO) enn hva som ble anvendt for å beregne mobilitetsentalpier i litteraturen. Gardner et al. [14] studerte også prøver dopet med opp til 2 at% Mg^{2+} , men de fant kun en proporsjonal økning av ledningsevnen opp til dopantkonsentrasjoner på 0.2 at%, og tilskrev dette dannelsen av spinellfasen $MgFe_2O_4$. I denne studien har ingen slik sekundærfase blitt detektert, verken ved XRD, EDS-analyse eller SEM-bilder med SSD-detektor.

Det kan dog tenkes at den høye konsentrasjonen av magnesium i strukturen fører til økt assosiering mellom ulike defekter, som for eksempel ved kompleksing av et lokalisert elektronhull og substitusjonelt magnesium:



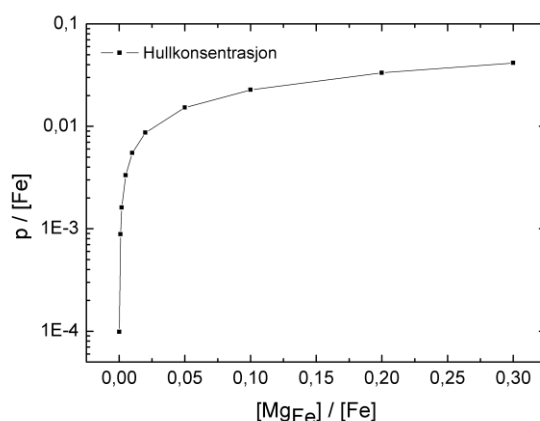
En slik assosiering vil fange hull til immobile punktdefekter. Ved tilstrekkelig høy konsentrasjon kan slike defektassosierte og den tilhørende bindingsenergien (ΔH_d) bli begrensende for den totale ledningsevnen. Den observerte aktiveringsenergien for ledningsevne i MFO1 og MFO2 vil da bestå av summen av bindingsenergien¹³ og mobilitetsentalpien for hull:

$$E_a = \Delta H_{mob,p} - \Delta H_d \quad (6.7)$$

¹³ ΔH_d beskriver i dette tilfellet entalpien for dannelse av et akseptorkompleks. $-\Delta H_d$ vil da være entalpien for frigjøringen av et elektronhull fra et slikt kompleks.

Prøvene Gardner og Warnes anvendte for å beregne aktiveringsenergi og mobilitetsentalpi hadde langt lavere magnesiumkonsentrasjon, som kan føre til at andelen bunnede elektronhull var lavere enn for prøvene studert i denne oppgaven. Det vil også kunne forklare den avtagende proporsjonaliteten mellom akseptorkonsentrasjon og ledningsevne for $[Mg_{Fe}] > 0.2$ at% i studien til Gardner et al. [14]. Figur 6.3 viser skjematisk hvordan konsentrasjonen av frie hull varierer med magnesiumkonsentrasjonen, basert på likning (6.6). Ved små akseptorkonsentrasjoner vil hvert magnesiumion tilføre ett fritt elektronhull til strukturen. Ved høyere akseptorkonsentrasjoner vil derimot en større andel av hullene fanges i defektkomplekset.

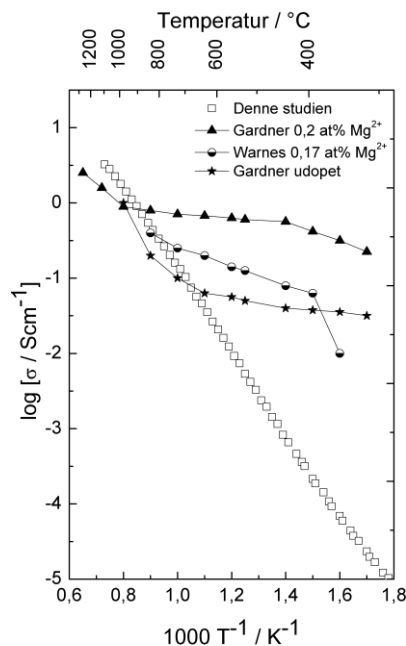
Det kan også tenkes at det ikke dannes defektassosierte, men at elektronhullene fanges på akseptorsentre i strukturen, slik Tardio et al. fant for énkrySTALL Al_2O_3 [46]. Også her vil aktiveringsenergien øke, og bestå av en sum av mobilitetsentalpien og frigjøringsenergien for hull. Imidlertid vil ingen av de nevnte effekter kunne forklare den inverse sammenhengen mellom dopantkonsentrasjon og aktiveringsenergi funnet fra arbeidene til Gardner et al [14-16]. og Warnes et al [17].



Figur 6.3: Skjematisk beskrivelse av konsentrasjonen av frie hull som funksjon av akseptorkonsentrasjonen i plassfraksjoner.

Figur 6.4 sammenligner resultatene til Gardner et al. og Warnes et al. med de oppnådd for MFO2 i denne studien. Det kan merkes at ledningsevnen ved høy temperatur virker å konvergere mot samme verdi for alle prøver. I de andre studiene virker det imidlertid å fryses inne en konstant konsentrasjon av ladningsbærere med mobilitetsentalpi, også for udopet prøve. I denne studien observeres derimot ingen slik effekt, noe som kan skyldes den tidligere nevnte assosiasjonen av defekter som vil være mer fremtredende ved lave temperaturer. Det virker å støtte opp om teorien for en konstant konsentrasjon av hull, der store deler av disse er fanget enten på akseptorsentre eller defektassosierte. Det gir dermed en høyere

aktiveringsenergi enn for de frie ladningsbærere i tilfellet for de andre studiene. Ved høy nok temperatur, dvs. når alle fangede hull er frigjort, kan det tenkes at aktiveringsenergien domineres av intrinsisk ionisasjon, slik det har blitt antatt for prøvene til Gardner et al [14, 15]. Imidlertid vil ikke en slik modell kunne forklare hvorfor ledningsevnen i MFO1 og MFO2 er lavere enn tidligere rapporterte verdier ved de laveste temperaturene.



Figur 6.4: Sammenligning av resultatene fra denne studien med tidligere rapporterte resultater. Den udopede prøven til Gardner et al. antas å være n-ledende.

BIDRAG FRA KORNGRENSER

Den lille, men reprodukbare, effekten av pO_2 på ledningsevnen i MFO1 og MFO2 (Figur 5.9) samsvarer ikke med defektmodellen $p = [Mg_{Fe}']$. Den observerte økende effekten av pO_2 ved avkjøling til lave temperaturer (Figur 5.7) har tidligere blitt rapportert for udopede prøver av Fe_2O_3 , og forklares med en innfrysning av oksygenvakanser og lokaliserte elektroner (i form av Fe^{2+}) [34, 71]. En liknende modell kan ikke anvendes på et system basert på p-ledningsevne i bulk, men det kan imidlertid tenkes at en slik effekt kan finne sted i korngrensene. Gardner et al. fant en effekt av kornstørrelse på lavtemperaturledningsevnen i sine prøver, som følge av ulik grad av re-oksidasjon på overflatelagene i korngrensene [15]. Innfrysning av reduserte jernioner virker også å finne sted ved rask avkjøling i oksygen, jamfør Figur

5.8 hvor lavtemperaturledningsevnen ved rask avkjøling i oksygen ligger tett opp mot verdiene for en treg avkjøling i argon.

Det antas derfor at de små forskjellene i ledningsevne mellom argon og oksygen ved høye temperaturer stammer fra effekter i korngrensene. I korngrensene kan det antas en opphopning av oksygenvakanser med netto positiv ladning [72]. Senket pO_2 vil føre til mer reduserende betingelser, og reduksjon av jernioner langs korngrensekjernen bestående av oksygenvakanser kan forekomme. Dette medfører dannelsen av lokaliserte elektroner i en kjede langs korngrensene, som øker i konsentrasjon med avtagende pO_2 . Ved høye temperaturer vil ikke en slik parallell transport langs korngrensene bidra signifikant til ledningsevnen på grunn av geometriske faktorer, noe som dermed gir seg utslag i en relativt liten forskjell mellom ledningsevnen i argon og oksygen ved 900 °C. Ved lave temperaturer vil den parallelle transporten derimot bli mer framtrædende, noe som også observeres i avkjølingsmålingene i oksygen og argon. Ladningstransport i Fe_2O_3 vil i en slik modell bestå av hull som transporteres *gjennom* bulk og *over* korngrensene, mens elektroner transporteres *langs* kjernen av korngrensene. Impedanssveipene i Figur 5.1 til Figur 5.4 vil ikke kunne skille parallell transport langs korngrensene fra transport gjennom bulk, da det antas at begge vil bidra til halvsirkelen tilskrevet bulktransport. De isoterme pO_2 -avhengighetene ved lave temperaturer viser ingen endring, da det antas at kinetikken for re-oksidasjon av de reduserte jernionene er treg og dermed en innfrys konsentrasjon av lokaliserte elektroner ved korngrensekjernen.

HYDRATISERING AV KORUNDSTRUKTURER

Ledningsevnen uavhengighet av pH_2O (se Figur 5.10) kan umiddelbart virke noe overraskende, da det er allment kjent at jernoksid tar opp vann og til slutt danner $Fe(OH)_3$, bedre kjent som rust. Det skulle derfor forventes at en hydratisering av Fe_2O_3 ville kunne observeres ved de målte temperaturer. Som nevnt i avsnitt 3.2 har det også blitt funnet interstitielt hydrogen i de to andre korundstrukturene Al_2O_3 [48-50] og Cr_2O_3 [53-55]. Imidlertid ble signifikante protonbidrag kun funnet ved reduserende betingelser, og protonkonsentrasjonen i Al_2O_3 mellom 800 og 1100 °C ble vist kun å være avhengig av pH_2 [49, 50]. Under så reduserende betingelser vil ikke Fe_2O_3 være stabilt mot den reduserte fasen magnetitt, og målinger i tilsvarende atmosfærer har ikke latt seg gjennomføre. Ved oksiderende betingelser vil elektronhull være dominerende ladningskompenserende defekt, og protoner vil tape den termodynamiske kampen mot hullene. Magrasó et al [73] viste i deres studie at Gd-dopet $BaPrO_3$ ikke ble synlig hydratisert ved liknende betingelser, selv om det var forventet basert på hydratiseringsentalpien. Dette ble forklart ved at hydratiseringsentalpien var relatert til dannelsen av protoner på bekostning av oksygenvakanser, mens protonene i dette tilfellet måtte dannes på bekostning av

elektronhull ettersom BaPrO_3 har et relativt lavt båndgap og domineres av elektroniske defekter.

En tilsvarende effekt kan observeres for korundstrukturene, der båndgapet avtar på følgende måte; $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3$. Fe_2O_3 vil derfor forventes å være dominert av elektroniske defekter i større grad enn de to andre oksidene. Samtidig skal det nevnes at Holt og Kofstad fant at Cr_2O_3 - som har blitt funnet å være i stor grad dominert av elektronhull ved oksiderende betingelser – ikke tok opp protoner på en konvensjonell måte ved å reagere med oksygenvakanser. Derimot fant de at en reduksjon av pH_2 førte til direkte dannelsen av protoner kompensert av elektroner. Dette likner mer på situasjonen for konvensjonelle halvledere (jf. ZnO), hvor protoner tas opp i strukturen som dype eller grunne donorer kompensert av elektroner. Basert på variasjonen i båndgap for korundstrukturene vil det forventes at Fe_2O_3 tar opp protoner på liknende måte. Imidlertid vil en slik hydratisering kreve reduserende betingelser, hvor konsentrasjonen av elektronhull vil være mindre dominerende.

Det kan dermed virke som om ledningsevnen uavhengighet av pH_2O i Fe_2O_3 skyldes en dominans av elektroniske defekter som nedtrykker hydratiseringen av materialet. Det kan imidlertid ikke utelukkes at det finnes noen protoner i strukturen, men konsentrasjonen virker å være neglisjerbar i forhold til hullkonsentrasjonen. Når det også er forventet at mobiliteten til hull er høyere enn protoner, vil det dermed forventes at den totale ledningsevnen i materialet er fullstendig uavhengig av protonkonsentrasjonen i materialet. Det vil også forventes at protonkonsentrasjonen ble mer og mer dominerende ved mer reduserende betingelser, og lave temperaturer der den intrinsiske hullkonsentrasjonen vil forventes å være relativt lav. Dette stemmer godt med tidligere observasjoner av absorbert vann på overflaten og i korngrenser for Fe_2O_3 ved romtemperatur [20, 32].

FASEOVERGANG

Ledningsevnen i både akseptordopet og donordopet Fe_2O_3 utviser en endring i aktiveringsenergi ved omtrent 700°C uavhengig av atmosfære og avkjølingshastighet (Figur 5.6 og Figur 5.7), som kan skyldes Néel-overgangen beskrevet i avsnitt 3.1.2. Under Néel-temperaturen (T_N) vil Fe_2O_3 være antiferromagnetisk med spinnene orientert langs c-aksen som fører til preferensiell transport i den retningen. Papaioannou et al. [36] viste at mobilitetsentalpien for elektroner i denne retningen stemte godt overens med den målte verdien på 0.11 eV, og at det var forventet en høyere entalpi ortogonalt på c-aksen. I den paramagnetiske fasen over T_N vil derimot spinnene være tilfeldig fordelt i alle retninger, og ingen slik preferensiell transport vil lenger være gjeldende. I tilfellet for

TFO3 kan det tenkes at årsaken til den litt høyere mobilitetsentalpien under T_N (0.17 eV) kan skyldes den polykrystallinske strukturen som gjør at elektronene til en viss grad må transporteres ortogonalt på c-aksen for å følge det oppsatte elektriske feltet. I en uordnet struktur vil det derimot forventes at transporten domineres fullstendig av elektronhopp med en mobilitetsentalpi på 0.11 eV, slik Dieckmann fant for elektroner over T_N [21].

Fjeld et al. [74] fant et liknende fenomen for en andreordens faseovergang fra mononklin til tetragonal struktur. Også der ble det observert en tilsynelatende økning i aktiveringsenergien med økende temperatur, som de tilskrev en gradvis reduksjon i mobilitetsentalpien. Den pre-eksponentielle faktoren ble antatt å være konstant. Néel-overgangen i Fe_2O_3 har tidligere blitt vist å være en andreordens faseovergang [75], og en tilsvarende reduksjon i mobilitetsentalpien for elektroner kan forklare den gradvise økningen i aktiveringsenergien med økende temperatur observert for TFO3. Ettersom mobilitetsentalpien fra litteraturen i stor grad er beregnet over T_N , kan dette forklare den noe høyere entalpien beregnet for TFO3 under T_N . Det kan også medføre en undervurdering av det beregnede båndgapet hvis mobilitetsentalpien synker ved økende temperatur.

Endringene i aktiveringsenergi over T_N er vesentlig mindre for MFO1 og MFO2 (se Tabell 5.2 og Figur 5.6), som kan skyldes at ledningsevnen her trolig domineres av hull. DFT-beregninger har vist at hull i Fe_2O_3 kan sitte både på oksid- og jernioner, da valensbåndet er sammensatt av O-p og Fe-d orbitaler [76]. Det vil derfor forventes at den magnetiske ordningen på jernionene vil påvirke hullmobiliteten i mindre grad enn for elektroner.

6.2 FOTOELEKTROKJEMI

I følgende delkapittel vil resultatene og teorien omhandlende de fotoelektrokjemiske målingene diskuteres. Den beregnede effektiviteten vil diskuteres i lys av mulige begrensende faktorer, før en forklaring på den manglende reproduserbarheten blir lagt frem.

6.2.1 Fe_2O_3 SOM FOTOANODE

Fra de oppnådde resultatene på det fotoelektrokjemiske systemet bestående av donordopet Fe_2O_3 som anode og Na_2SO_4 som elektrolytt, synes det klart at strømmen gjennom cella økes ved innføring av fotoner med høy nok energi (se Figur 5.11 og Figur 5.12). For filtrert lys viser det seg nødvendig med et påført potensial over 0.6 V for at fotostrømmen gjør seg gjeldende. Basert på Mott-Schottky plottet i Figur 5.13 kan det, til tross for usystematiske og frekvensavhengige resultater, antas et negativt flatbåndpotensial for dette systemet. Dette skal i teorien medføre muligheten for fotostrøm uten en påsatt ytre spenning. Da dette ikke observeres, kan det for eksempel skyldes målefeil ved Mott-Schottky-plottene, som McAlpine og Fredlein også fant for Ti-dopet Fe_2O_3 [77]. Slike målefeil skyldes ofte overflatetilstander eller andre effekter som påvirker ladningen over kontaktflaten mellom elektrode og elektrolytt. Sannsynligvis skyldes det også andre effekter, som for eksempel rekombinasjon og stor motstand gjennom prøven som skal diskuteres i mer detalj senere.

Målingene ble gjennomført med en vandig elektrolytt bestående av en Na_2SO_4 -løsning med pH 7. I en nøytral løsning vil potensialet som kreves for å oksidere vann forskyves mot lavere spenning enn standardverdien på 1.23 V for pH = 0. Dette kan forklare hvorfor oksidasjonen av vann ved UV-bestråling kan forekomme ved spenninger under 1.23 V. Det kan også antas at pH vil være lavere på anodesiden enn katoden, ettersom det produseres H^+ -ioner på anoden i elektrolytten. Det er imidlertid ikke forventet at dette vil påvirke resultatene i nevneverdig grad.

Videre ble det observert en høyere effekt og et lavere startpotensial for ufiltrert lys. Filteret simulerer atmosfæren over jordskorpen, og eliminerer stort sett fotoner i UV-området, og da aller flest av de med høyest energi. En slik filtrering har liten påvirkning på det totale antallet fotoner som har høyere energi enn 2 eV, og skulle derfor heller ikke ha en merkbar effekt på antall anvendbare elektron-hull-par (EHP). Imidlertid er båndgapet på 2 eV indirekte, noe som fører til en lavere absorpsjonskoeffisient og en lengre absorpsjonsdybde. Det direkte båndgapet oppgitt til å være mellom 2.7 og 3.3 eV vil derimot medføre en kortere absorpsjonsdybde for

innkommende høyenergetiske fotoner. EHP eksitert av det indirekte båndgapet vil derfor ha en gjennomsnittlig lengre avstand å diffundere til overflaten enn EHP generert fra det direkte båndgapet. Sannsynligheten for rekombinasjon vil dermed være betraktelig høyere for EHP generert av fotoner med lav energi, noe som også fører til at fotostrømmen blir betraktelig mindre.

Forskjellen i startpotensial for fotostrøm kan også skyldes den samme effekten. For at EHP generert av det indirekte båndgapet skal kunne separeres og anvendes, må romladningslaget strekkes langt inn i materialet. For å oppnå en slik effekt må det settes opp en ytre spenning. For det direkte båndgapet virker det interne romladningslaget å være tilstrekkelig til å separere nok EHP til å skape en detekterbar fotostrøm. Imidlertid kan det merkes at UV-fotostrømmen i Figur 5.11 øker med økende spenning, så den påsatte spenningen bidrar til å minke graden av rekombinasjon for elektron-hull-par generert ved absorpsjon i det direkte båndgapet.

Videre viser Tabell 5.3 at det kun er under 1 % av de innkommende fotonene med energi over 2 eV som genererer en fotostrøm, selv ved store påførte spenninger. Effektiviteten lar seg ikke direkte sammenligne med litteraturverdiene i Tabell 3.3, da det ikke lot seg beregne fotokonvertering for hver enkelt bølgelengde. Den målte fotostrømmen (for 1.5 mm, polykrystallinsk prøve) i denne oppgaven var imidlertid omtrent 3 størrelsesordner lavere enn litteraturverdiene, noe som tyder på høy grad av rekombinasjon av ladningsbærere gjennom prøven. Spesielt vil mangelen på nanostrukturering, og dermed mindre overflateareal, føre til at flere av de innkommende fotonene penetrerer lenger inn i prøven enn romladningslaget, og dermed rekombinerer før de kan separeres og nå fram til reaksjonsflaten. Basert på Figur 5.15 kan det virke som om det er kinetikken og ladningsoverføringen på kontaktflaten mellom elektrode og elektrolytt som er begrensende for mørkestrømmen, og da mest sannsynlig også for strømmen ved belysning.

Dette støttes av hysteresen i Figur 5.12 som tyder på en oppsamling av ladning på overflatelaget ved økende påsatt spenning. En slik effekt kan igjen skyldes en oppladning av for eksempel Helmholtzlaget eller andre overflatetilstander. Den store observerte elektrodemotstanden i impedansmålingene (Figur 5.15) støtter også opp om dette, der et kapasitivt ledd er begrensende for strømmen gjennom cellen. Denne elektrodeprosessen ble funnet å ha en tilsvarende motstand som den beregnede motstanden i det flate området av strøm-spenning-grafen i Figur 5.11. Det kan dermed virke som om rekombinasjon og fanging av ladninger i overflatetilstander på elektroden er de begrensende prosessene for mørkestrømmen ved moderate spenninger. Ved spenninger lavere enn det som kreves for å oksidere vann (1.23 V ved pH = 0), vil ladningsoverføring fra elektrode til elektrolytt forekomme via andre mekanismer, for eksempel ved at et sulfation gir fra

seg et elektron til elektroden og blir SO_4^- . Motstanden observert ved de moderate spenningene antas dermed å stamme fra kinetikken til slike ladningsoverføringer. De variable resultatene fra Mott-Schottky plottene kan også tyde på en høy grad av overflatetilstander, da det tidligere har blitt vist at overflatetilstander påvirker slike resultater og gjøre dem frekvensavhengige [6].

Ved spenninger over oksidasjonspotensialet for vann, blir derimot den blokkerende elektrodeprosessen neglisjerbar (Figur 5.11 og Figur 5.15). Under slike betingelser vil energien over cellen være tilstrekkelig til å oksidere vannet direkte på elektrodeoverflaten. Den beregnede motstanden er fortsatt vesentlig større enn hva som er forventet for bulk- og elektrolyttmotstand, og den kan dermed tilskrives kinetikken til oksidasjonsreaksjonen for vann. Kinetikken innebærer både adsorpsjon av vannmolekyler eller hydroksidioner på elektrodens overflate, rekombinasjon av ladningsbærere på overflatetilstander og ladningsoverføring mellom adsorberte ioner og elektroden. Dette støttes av en tilnærmet lik motstand med og uten belysning i dette området, med kun en forskyvning i potensialet reaksjonen starter på (Figur 5.11). Det kan dermed virke som om fotonene katalyserer oksidasjonen til et lavere potensial, dvs. at de forskyver potensialforskjellen mellom katode og anode.

6.2.2 REPRODUSERBARHET

Et senere forsøk på å reproducere de innledende resultatene på TFO3 som fotoanode ga helt nye resultater (Figur 5.14). Motstanden i cellen var betraktelig lavere, og en mye større strøm ble målt for alle spenninger. Den målte motstanden tilsvarte omtrent 5Ω , i samme størrelsesorden som hva som er forventet både for elektrolytt og den 1.5 mm tykke elektroden. Det kan tenkes at den første prøven hadde dannet et hydrofobt lag på overflaten før de første målingene, som en følge av ulike gass- og temperaturbehandlinger. Selv om prøven var porøs og med ganske lav tetthet, vil det føre til at elektrolytten ikke får gått inn i prøvestrukturen. Over tid vil derimot det hydrofobe laget brytes ned, og prøven blir i større grad hydrofil. Når så forsøkene ble forsøkt gjentatt ble dermed prøven penetrert av elektrolytten, og det ble dannet et mye større kontaktareal mellom prøve og elektrolytt. Elektrodereaksjonen som tidligere var det begrensende leddet vil i dette tilfellet ha veldig mange flere områder å reagere på, og dermed ikke lenger begrense strømmen gjennom cella. Det vil i dette tilfellet være ladningstransport gjennom elektrode eller elektrolytt som er begrensende, noe vi ser stemmer med den beregnede motstanden i celleoppsettet. Dersom dette er tilfellet vil det heller ikke være mulig å detektere noen effekt av innkommende fotoner, ettersom kontaktarealet på overflaten bare utgjør en liten del av alle grenseflatene mellom

elektrolytt og elektrode. Fotostrømmen på overflatelaget vil dermed være forsvinnende liten i forhold til mørkestrømmen generert på alle kontaktflatene. En slik forklaring vil også kunne gjøre rede for hvorfor en ny prøve som ikke har gått gjennom liknende temperatur- og gassbehandlinger viser liknende oppførsel. Ettersom den heller ikke har gjennomgått de ulike behandlingene skal det heller ikke ha dannet seg et hydrofobt lag som forhindrer penetrering av elektrolytt ned i elektroden.

6.3 OPPSUMMERENDE BETRAKTNINGER

Ettersom den elektriske karakteriseringen ble gjennomført ved høye temperaturer må parametrene ekstrapoleres fra temperaturavhengigheten ned til romtemperatur for å kunne anvendes på det fotoelektrokjemiske systemet. Det gir automatisk en del usikkerheter, og verdiene diskutert i dette avsnittet vil vurderes på bakgrunn av størrelsesorden, og ikke absolutte verdier. I tillegg kan det finnes andre effekter i materialet ved romtemperatur enn hva som observeres over 300 °C. For eksempel vil det forventes at hydratisering av Fe_2O_3 vil spille en større rolle ved lave temperaturer i en vandig løsning, og da spesielt i overflatelaget av elektroden. Effekten av inkorporert hydrogen i overflatestrukturen kan spille en viktig rolle med tanke på ladningsoverføring og rekombinasjonsprosesser mellom elektrode og elektrolytt i en fotoelektrokjemisk celle.

Ekstrapolering av ledningsevne målingene til romtemperatur gir en ledningsevne for donordopet Fe_2O_3 på omtrent 1 Scm^{-1} . Selv om dette er en relativt høy ledningsevne for oksider, vil det allikevel føre til noe tap i form av rekombinasjon og lignende prosesser for elektroder med tykkelser over 1 mm. Elektroner og hull ble vist å transporteres via en aktivert hoppemekanisme, noe som ga en lavere mobilitet ved romtemperatur enn ønskelig for en fotoelektrokjemisk applikasjon. Resultatene fra de fotoelektrokjemiske målingene indikerte også stor grad av tap som følge av rekombinasjon i prøven og på overflaten. Denne typen tapsprosesser kommer som følge av kort levetid og diffusjonslengde for ladningsbærerene, som igjen skyldes en lav mobilitet.

Det har blitt vist at magnesiumkonsentrasjonen påvirker mobiliteten til hull i stor grad, og det vil derfor være naturlig å anta at hullmobiliteten i en donordopet prøve vil være noe annerledes enn hva som ble funnet for MFO1 og MFO2. Imidlertid virker det trolig at akseptorer og andre urenheter vil fungere som feller for ladningsbærerene i elektroden, for eksempel som akseptorsentre eller defektkomplekser. Konsentrasjonen av urenheter vil følgelig øke motstanden og senke effektiviteten til en fotoanode i en PEC-celle.

Denne studien klarte ikke påvise noen effekt av protoner eller andre hydrogendefekter på verken ledningsevnen eller defektstrukturen i Fe_2O_3 . Imidlertid virker det sannsynlig at det vil være en økende konsentrasjon av hydrogendefekter i vandige omgivelser ved lave temperaturer, og da spesielt på overflatelagene i kontakt med elektrolytten i en fotoelektrokjemisk celle. Dette har imidlertid ikke latt seg måle i denne oppgaven.

Det har tidligere blitt vist at en viss grad av reduksjon av hematitt til magnetitt på overflaten og i korngrensene av Fe_2O_3 -fotoanoder øker fotoaktiviteten i stor grad [78]. Basert på ledningsevneresultatene for MFO2 og MFO1 ble det funnet antydning til reduksjon av korngrensene i argonatmosfære, som ga opphav til en parallell elektrontransport gjennom korngrensene. Det kan dermed tenkes at en temperaturbehandling i argon før en eventuell anvendelse av prøven som fotoelektrode kan bidra til økt effektivitet og fotokonvertering. Ettersom magnetitt også er en bedre leder ved romtemperatur, kan det spekuleres i hvorvidt en reduksjon av mørkesiden av elektroden vil kunne senke motstanden og øke effektiviteten. Det vil naturligvis avhenge av hvor godt samsvarende energinivåene i hematitt og magnetitt er plassert, og hvor enkelt elektroner kan transporteres over en kontaktflate mellom oksidene.

I en faststoff fotoelektrokjemisk celle som den foreslått av Norby kan derimot høye temperaturer anvendes. I en slik celle vil de elektriske egenskapene studert i denne oppgaven kunne anvendes direkte i en vurdering av begrensende faktorer. Mest sannsynlig vil det også i dette tilfellet være hullmobiliteten i Fe_2O_3 som vil begrense den oppnåelige effektiviteten. Modellering av hullmobiliteten i TFO3 antyder en aktivert hoppemekanisme med en mobilitetsentalpi på omtrent 0.5 eV. Det medfører imidlertid at mobiliteten i elektroden vil øke med økende temperatur, i motsetning til andre mer konvensjonelle halvledere hvor høye temperaturer anses som ugunstig for mobiliteten. Det er imidlertid uvisst hvordan en eventuell ladningsoverføring fra elektrode til elektrolytt vil forekomme, og hvorvidt det vil dannes et romladningslag over kontaktflaten som kan bidra til å separere de eksiterte ladningsbærerne. Ettersom vannet som skal oksideres i en slik celle er i gassform, vil det forventes at oksidasjonen kan finne sted ved lavere påført spenning. Dette fordi det ikke lenger må produseres gass med atmosfærisk trykk for at gassen kan komme seg ut av cellen, slik tilfellet er når hydrogen produseres nede i en vandig elektrolytt. Det kan dermed tenkes at det kan anvendes en lavere påført spenning ved kjøring av en slik celle, som medfører økt total energieffektivitet.

6.4 FRAMTIDIG ARBEID

De fleste konklusjonene angående de elektriske egenskapene til akseptordopet Fe_2O_3 baserer seg på antagelsen om at hull er den dominerende ladningsbæreren. Det ville derfor være av interesse å gjennomføre seebeckmålinger på n- og p-doped prøver for å kunne fastslå hvorvidt det er elektroner eller elektronhull som er den dominerende ladningsbæreren. I forfølgelsen av det kunne det vært interessant å studere mikrostrukturen av prøven i mer detalj, samt en bestemmelse av en nøyaktig akseptorkonsentrasjon, da dette kan bidra til å øke forståelsen av hullenes opprinnelse og lokalisering i prøven.

XPS-studier av korngrensene, for eksempel ved å studere et bruddstykke in situ, vil kunne gi ytterligere informasjon om strukturen i korngrensene, og hvorvidt det er en opphopning av toverdig jern i denne fasen.

Det ville også vært interessant å gjennomføre DFT-studier Fe_2O_3 med fokus på transport og lokalisering av elektronhull. Slike studier har blitt gjort på elektroner, men det har ikke lyktes forfatteren å finne tilsvarende for hull. Det vil kunne bidra til økt forståelse for transportmekanismene i materialet, samt en mulig forklaring på den høye observerte mobilitetsentalpien.

For de fotoelektrokjemiske målingene vil en naturlig vei videre være å gå over til nanostrukturering og tynne filmer. Utfordringen er å oppnå en jevn og reproducerbar struktur som gir gode elektriske og optiske egenskaper. Spray-pyrolyse har av mange blitt anvendt til å lage filmer av Fe_2O_3 med stort overflateareal. Lykkes dette kan ulike elektrolytter forsøkes, og da fortrinnsvis NaOH ettersom Fe_2O_3 er mindre stabilt i sure omgivelser. Det kunne også være interessant å forsøke en gradvis økning i temperaturen på elektrolytten for å undersøke hvorvidt en slik endring vil ha noen merkbar effekt på fotostrømmen.

Studier av kontaktflaten mellom en faststoff elektrolytt og Fe_2O_3 som en elektrode vil bidra til å gi bedre innsikt i ladningsoverføring og ladningsfordelingen over grenseflaten.

7 KONKLUSJON

På bakgrunn av det eksperimentelle arbeidet kan det slås fast at Fe_2O_3 er en halvleder dominert av elektronisk ledningsevne. Donordopet Fe_2O_3 domineres av elektroner kompensert av donorer, trolig med et minoritetsbidrag fra hull ved de høyeste temperaturene. En mobilitetsentalpi på 0.169 ± 0.002 eV som er sammenlignbar, men noe høyere enn litteraturverdien på 0.11 eV ble funnet for elektroner i Fe_2O_3 . Mg-dopet Fe_2O_3 utviste derimot en høyere aktiveringsenergi som varierte mellom 0.86 og 1.22 ± 0.02 eV ved ulike betingelser. Defektstrukturen var trolig dominert av hull kompensert av akseptorer, men den høye konsentrasjonen av akseptorer kan føre til innfanging av hull på immobile defektkomplekser. Dette kan forklare den høye aktiveringsenergien i forhold til litteraturverdiene, da denne vil bestå av summen av bindingsenergien for defektkomplekset og mobilitetsentalpien for hull. En observert gradvis endring i aktiveringsenergi og en økning av ledningsevnen over 700 °C for alle prøver kan skyldes en andreordens magnetisk faseovergang fra antiferromagnetisk til paramagnetisk struktur ved denne temperaturen. Dette kan muligens forklare en noe høyere mobilitetsentalpi under 700 °C. Videre kan en liten observert nedgang i ledningsevne med økt $p\text{O}_2$ skyldes en parallell transport av elektroner lokalisert på reduserte jernioner langs korgrensekjernen.

Ingen effekt av pH_2O ble funnet på ledningsevnen i Fe_2O_3 , i motsetning til liknende oksider med korundstruktur. Det virker dermed trolig at hydrogen ikke bidrar signifikant til verken ledningsevne eller defektstruktur i Fe_2O_3 . Dette skyldes sannsynligvis et lavere båndgap som medfører at elektronhull er mer stabile ved de målte betingelser, samt at Fe_2O_3 ikke er stabilt ved de reduserende betingelser det kreves for å komme til et ionisk dominert domene.

De fotoelektrokjemiske målingene viste at donordopet Fe_2O_3 er en fotoaktiv anode, med en fotostrøm på $3.5 \times 10^{-3} \text{ mAcm}^{-2}$ og en IPCE på 0.1 % ved 1.2 V vs SCE under AM1.5-belysning. Den begrensende faktoren for mørkestrømmen ved lave spenninger ble vist å være ladningsoverføring mellom elektrode og elektrolytt, mens kinetikken relatert til oksidasjon av vann begrenset trolig strømmen ved høye spenninger. Den lave utnyttelsen av de innkommende fotonene skyldtes det indirekte båndgapet, og dermed en lengre absorpsjonsdybde i materialet. Et negativt flatbåndpotensial ble sannsynliggjort, som er gunstig for en fotoelektrokjemisk celle. Imidlertid tydet et startpotensial for fotostrøm på +0.6 V vs SCE under AM1.5-belysning på stor grad av rekombinasjon av ladningsbærere gjennom hele prøven.

Denne studien har vist at elektroner er den dominerende ladningsbæreren i donordopet Fe_2O_3 , med et lite bidrag fra hulltransport ved høye temperaturer. Mobiliteten til begge ladningsbærerne er aktiverte prosesser, hvor mobilitetsentalpien for hull er betraktelig høyere enn for elektroner. Det kan dermed virke rimelig å anta at rekombinasjon som følge av lav mobilitet ved romtemperatur vil være den dominerende begrensende faktoren for fotostrømmen gjennom en fotoelektrokjemisk celle basert på en slik prøve. Studien av akseptordopede prøver har vist at akseptorsentre vil kunne fange elektronhull, som også vil bidra til å senke mobiliteten i prøven. Urenheter i fotoanoder kan dermed tenkes å senke effektiviteten ytterligere.

REFERANSELISTE

1. Change, I.P.o.C., *IPCC Fourth Assessment report: Climate Change 2007*, I.P.o.C. Change, Editor. 2007.
2. Curtin, J., *The Copehagen Conference: How should the EU respond?* 2010.
3. EcoWorld. <http://www.ecoworld.com/energy-fuels/how-much-solar-energy-hits-earth.html>. 2010.
4. Verne, J., *L'Isle Mystérieuse*. 1874.
5. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. *Nature*, 1972. **238**(5358): p. 37-38.
6. Bard, A.J., *Photoelectrochemistry*. *Science*, 1980. **207**(4427): p. 139-144.
7. Gratzel, M., *Photoelectrochemical cells*. *Nature*, 2001. **414**(6861): p. 338-344.
8. Streetman, B.G.B., S.K., *Solid State Electronic Devices*. 2006.
9. Bak, T., et al., *Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002. **27**(10): p. 991-1022.
10. Aroutiounian, V.M., V.M. Arakelyan, and G.E. Shahnazaryan, *Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting*. *Solar Energy*, 2005. **78**(5): p. 581-592.
11. Norby, T., *Solid State Photoelectrochemical Hydrogen Production*. 2008.
12. Vayssieres, L., *On Solar Hydrogen and Nanotechnology*. 2010: Wiley.
13. Morin, F.J., *Electrical Properties of alpha -Fe₂O₃*. *Physical Review*, 1954. **93**(6): p. 1195.
14. Gardner, R.F.G., R.L. Moss, and D.W. Tanner, *The electrical properties of alpha ferric oxide containing magnesium*. *British Journal of Applied Physics*, 1966. **17**(1): p. 55-61.
15. Gardner, R.F.G., F. Sweett, and D.W. Tanner, *The electrical properties of alpha ferric oxide--I.: The impure oxide*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1963. **24**(10): p. 1175-1181.
16. Gardner, R.F.G., F. Sweett, and D.W. Tanner, *The electrical properties of alpha ferric oxide--II.: Ferric oxide of high purity*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1963. **24**(10): p. 1183-1186, IN1-IN2, 1187-1196.
17. Warnes, B.M., F.F. Aplan, and G. Simkovich, *Electrical conductivity and seebeck voltage of Fe₂O₃, pure and doped, as a function of temperature and oxygen pressure*. *Solid State Ionics*, 1984. **12**: p. 271-276.
18. Kofstad, P.N., T, *Defects and Transport in Crystalline Solids*.
19. Vink, F.A.K.a.H.J., *Solid State Phys*, 1956. **3**: p. 301.
20. Gleitzer, C., J. Nowotny, and M. Rekas, *Surface and bulk electrical properties of the hematite phase Fe₂O₃*. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1991. **53**(4): p. 310-316.
21. Dieckmann, R.d., *Point defects and transport in haematite (Fe₂O₃-Îµ)*. *Philosophical Magazine A*, 1993. **68**(4): p. 725 - 745.
22. E. Barsoukov, R.M., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications, 2nd edition*. 2005: p. 608 pp.

23. S.M. Haile, D.L.W., J. Campbell, *The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate*. J. Mater. Res., 1998. **13**: p. 1576-1595.
24. Pauw, L.J.V.d., *A method of measuring the resistivity and hall coefficient of lamellae of arbitrary shape*. Phillips Technical Review, 1958. **20**(8): p. 220-224.
25. Pauw, L.J.V.d., *A method of measuring specific resistivity and hall coefficient of discs of arbitrary shape*. Phillips Research Report, 1958. **13**(1): p. 1-9.
26. Grimes, C.A., O.K. Varghese, and S. Ranjan, *Light, Water, Hydrogen*. 2008: Springer Science.
27. Tan, M.X., et.al., *Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry*, in *Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry*, K.D. Karlin, Editor. 1994, John Wiley & sons.
28. Pleskov, Y.V., *Encyclopedia of Electrochemistry*, Bard, A.J. and Stratmann, M., Eds., vol. 6, *Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, Licht, S., Ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2002, in *Russian Journal of Electrochemistry*. 2003. p. 328-330.
29. Cornell, D.R.M. and P.e.D.D.h.c.U. Schwertmann, *Front Matter*, in *The Iron Oxides (Second Edition)*. 2004. p. i-xx.
30. Graetzel, M., et al., *Visible-light-induced photodissolution of hematite iron oxide powder in the presence of chloride anions*. 1985.
31. Gualtieri, A.F. and P. Venturelli, *In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction*. American Mineralogist, 1999. **84**(5-6): p. 895-904.
32. WOLSKA, et al., *Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite*. Vol. 189. 1989, München, ALLEMAGNE: Oldenbourg.
33. Glasscock, J.A., et al., *Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced using filtered arc deposition*. Thin Solid Films, 2008. **516**(8): p. 1716-1724.
34. Santilli, C.V., et al., *Anisotropy of electrical properties in α -Fe₂O₃ ceramics*. Journal of Materials Science, 1993. **28**(22): p. 6029-6034.
35. Robinson, P., et al., *Nature and origin of lamellar magnetism in the hematite-ilmenite series*. American Mineralogist, 2004. **89**(5-6): p. 725-747.
36. PAPAIOANNOU, et al., *Electron hopping mechanism in hematite (α-Fe[2]O[3])*. Vol. 66. 2005, Oxford, ROYAUME-UNI: Elsevier. 6.
37. Berry, F.J., et al., *Structural and Magnetic Properties of Sn-, Ti-, and Mg-Substituted [α]-Fe₂O₃: A Study by Neutron Diffraction and Mössbauer Spectroscopy*. Journal of Solid State Chemistry, 2000. **151**(2): p. 157-162.
38. C Wagner, E.K., *The Electrical Conductivity of the Oxides of Cobalt and Iron*. Z. Phys. Chem., Abt. B, 1936.
39. Bevan D.J.M.; Shelton, J.P.A., J.S., *Properties of some simple oxides and spinels at high temperatures*. J. Chem. Soc, 1948. **1**(1): p. 1729-1741.
40. Morin, F.J., *Electrical Properties of alpha Fe₂O₃ and alpha Fe₂O₃ Containing Titanium*. Physical Review, 1951. **83**(5): p. 1005.
41. Tanner, D.W., F. Sweett, and R.F.G. Gardner, *Electrical conductivity of single crystal alpha ferric oxide*. British Journal of Applied Physics, 1964. **15**(9): p. 1041-1043.

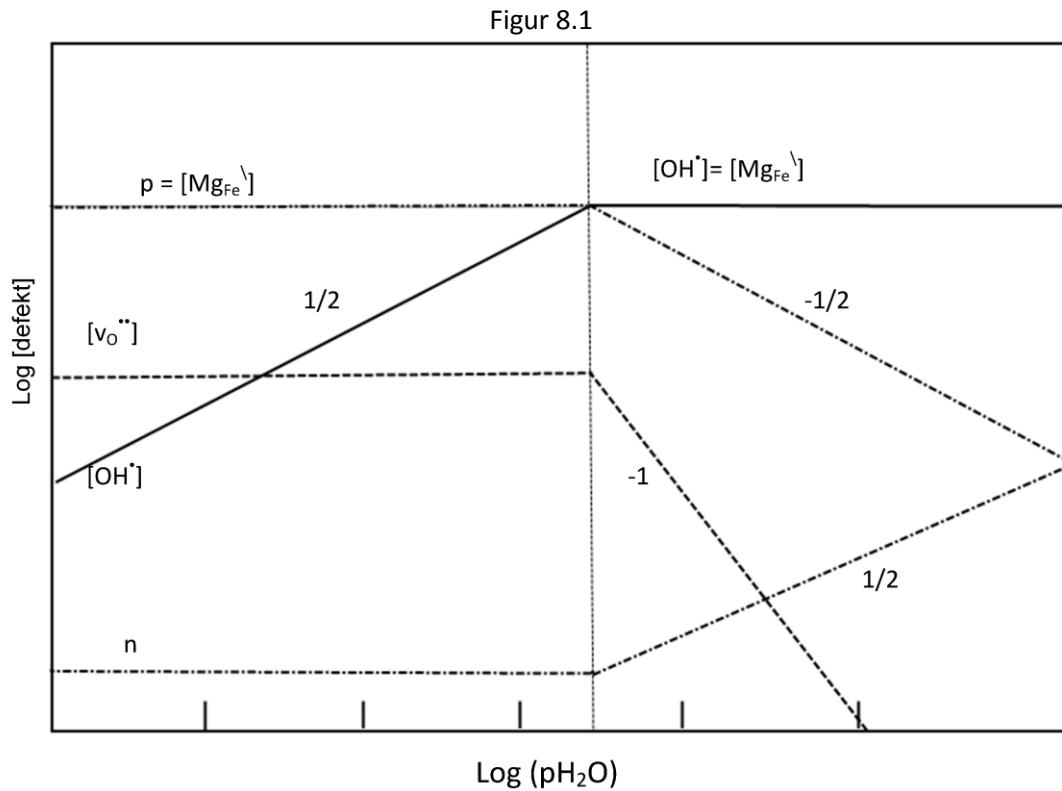
42. Jonker, G.H., van Houten, S., *Semiconducting principles of the transition metal oxides*. Hableiterprobleme in Referaten des Halbleiterrausschlusses des Verbandes Deutscher Physikalischer Ges, 1961.
43. Hoshino, K. and N.L. Peterson, *Cation self-diffusion and the isotope effect in Fe₂O₃*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1985. **46**(3): p. 375-382.
44. CHANG, R.H. and J.B.W. Jr., *Direct-Current Conductivity and Iron Tracer Diffusion in Hematite at High Temperatures*. Journal of the American Ceramic Society, 1972. **55**(4): p. 211-213.
45. CATLOW, C.R.A., et al., *Atomistic Simulation of Defect Structures and Ion Transport in γ -Fe₂O₃ and γ -Cr₂O₃*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(1): p. 42-49.
46. Tardio, M., et al., *High temperature semiconducting characteristics of magnesium-doped α -Al₂O₃ single crystals*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(2): p. 206-208.
47. MOHAPATRA, S.K. and F.A. KRÖGER, *Defect Structure of γ -Al₂O₃ Doped with Magnesium*. Journal of the American Ceramic Society, 1977. **60**(3-4): p. 141-148.
48. Norby, K.K., P, *Electronic, Ionic and Protonic Conductivities of a Commercial, Polycrystalline γ -Al₂O₃*. High Temp.-High Press, 1987. **20**: p. 345-360.
49. Okuyama, Y., N. Kurita, and N. Fukatsu, *Electrical conductivity of calcium-doped α -alumina*. Solid State Ionics. **181**(3-4): p. 142-147.
50. Okuyama, Y., N. Kurita, and N. Fukatsu, *Incorporation of hydrogen in barium-doped α -alumina*. Solid State Ionics, 2009. **180**(2-3): p. 175-182.
51. Matsui, T. and K. Naito, *Electrical conductivity anomaly of nonstoichiometric chromium sesquioxide*. Journal of Nuclear Materials, 1984. **120**(1): p. 115-118.
52. Crawford, J.A. and R.W. Vest, *Electrical Conductivity of Single-Crystal Cr₂O₃*. Journal of Applied Physics, 1964. **35**(8): p. 2413-2418.
53. HOLT, et al., *Electrical conductivity and defect structure of Mg-doped Cr₂O₃*. 1997. **100**.
54. Holt, A. and P. Kofstad, *Electrical conductivity and defect structure of Cr₂O₃. I. High temperatures ($>1000^{\circ}\text{C}$)*. Solid State Ionics, 1994. **69**(2): p. 127-136.
55. Holt, A. and P. Kofstad, *Electrical conductivity and defect structure of Cr₂O₃. II. Reduced temperatures ($<1000^{\circ}\text{C}$)*. Solid State Ionics, 1994. **69**(2): p. 137-143.
56. Bolton, J.R., S.J. Strickler, and J.S. Connolly, *Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water*. Nature, 1985. **316**(6028): p. 495-500.
57. Alexander, B.D., et al., *Metal oxide photoanodes for solar hydrogen production*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(20): p. 2298-2303.
58. Kay, A., I. Cesar, and M. Grätzel, *New Benchmark for Water Photooxidation by Nanostructured γ -Fe₂O₃ Films*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(49): p. 15714-15721.
59. Glasscock, J.A., et al., *Enhancement of Photoelectrochemical Hydrogen Production from Hematite Thin Films by the Introduction of Ti and Si*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(44): p. 16477-16488.

60. Duret, A. and M. Gratzel, *Visible Light-Induced Water Oxidation on Mesoscopic α -Fe₂O₃ Films Made by Ultrasonic Spray Pyrolysis*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(36): p. 17184-17191.
61. Jang, J.S., et al., *Rapid Screening of Effective Dopants for Fe₂O₃ Photocatalysts with Scanning Electrochemical Microscopy and Investigation of Their Photoelectrochemical Properties*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(16): p. 6719-6724.
62. Jorand Sartoretti, C., et al., *Photoelectrochemical Oxidation of Water at Transparent Ferric Oxide Film Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(28): p. 13685-13692.
63. Saremi-Yarahmadi, S., et al., *Fabrication of nanostructured α -Fe₂O₃ electrodes using ferrocene for solar hydrogen generation*. Materials Letters, 2009. **63**(5): p. 523-526.
64. Khan, S.U.M. and J. Akikusa, *Photoelectrochemical Splitting of Water at Nanocrystalline n -Fe₂O₃ Thin-Film Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(34): p. 7184-7189.
65. Norby, T., *Dataprogram gasmix*.
66. *Solartron Manual*.
67. *ASTM G173 - 03e1 Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*, American Society for Testing and Materials
68. *powerCorr*. 2007, Princeton Applied Research.
69. Inc., A.S., *TableCurve 2D*, version 4. 1996.
70. van Zeghbroeck, B., *Principles of Semiconductor Devices*. 2007.
71. Benjelloun, D., et al., *Anisotropie des proprietes electriques de l'oxyde de fer Fe₂O₃[α]*. Materials Chemistry and Physics, 1984. **10**(6): p. 503-518.
72. Guo, X. and R. Waser, *Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria*. Progress in Materials Science, 2006. **51**(2): p. 151-210.
73. MAGRASO, et al., *Defects and transport in Gd-doped BaPrO₃*. Vol. 23. 2009, Heidelberg, PAYS-BAS: Springer. 9.
74. Fjeld, H.T., K.; Haugsrud, R.; Norby, T., *Proton mobility through a second order phase transition: teoretical and experimental study of LaNbO₄*. submitted to Physical Chemistry Chemical Physics, 2010.
75. Morrish, A.H., *Canted Antiferromagnetism - A Good Beginners Guide*. 1994.
76. Butler, W.H., A. Bandyopadhyay, and R. Srinivasan, *Electronic and magnetic structure of a 1000 K magnetic semiconductor: α -hematite (Ti)*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(10): p. 7882-7884.
77. McAlpine, N.S. and R.A. Fredlein, *Characterization of Ti-doped α -Fe₂O₃ electrodes by impedance measurements*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1988. **252**(1): p. 61-69.
78. Parent, L., J.P. Dodelet, and S. Dallaire, *Phase transformation in plasma-sprayed iron oxide coatings*. Thin Solid Films, 1987. **154**(1-2): p. 57-64.

8 APPENDIKS

BROUWERDIAGRAM

Figur 8.1 viser Brouwerdiagram for pH_2O -avhengigheten til akseptordopet Fe_2O_3 .



Figur 8.1: Brouwerdiagram for akseptordopet Fe_2O_3 mot pH_2O

UTLEDNING AV BROUWERDIAGRAM

I det følgende vil utledningen av pO_2 -avhengighetene presenteres. Det tas utgangspunkt i likevektskonstanten for dannelsen av hver av de inkluderte defektene. Det gir følgende tre likninger:

$$K_{v_o} = [v_o^{\bullet\bullet}] n^2 pO_2^{1/2} \quad (8.1)$$

$$K_s = [v_o^{\bullet\bullet}]^3 [v_{Fe}^{\bullet\bullet\bullet}]^2 \quad (8.2)$$

$$K_i = np \quad (8.3)$$

Det antas at akseptorkonsentrasjonen er konstant under alle forhold og alle pO_2 . Ved svært lave pO_2 kan det antas at oksygenvakanser og elektroner er de dominerende defektene, og $n = 2[v_O^{\bullet\bullet}]$ er den forenklede elektronøytraliteten. Ved å bruke denne antagelsen i likning 7.1 kan en pO_2 -avhengighet utledes:

$$n = 2[v_O^{\bullet\bullet}] = K_{vo}^{\frac{1}{3}} pO_2^{-\frac{1}{6}} \quad (8.4)$$

Elektronhull får da motsatt avhengighet av elektroner:

$$p = \frac{K_i}{K_{vo}^{\frac{1}{3}}} pO_2^{\frac{1}{6}} \quad (8.5)$$

For jernvakanser blir det tilsvarende løsning ved innsetning i likning 8.2:

$$[v_{Fe}^{\text{\\\\}}] = \sqrt{\frac{K_{vo}K_S}{4}} pO_2^{1/4} \quad (8.6)$$

Ettersom både konsentrasjonen av oksygenvakanser og elektroner synker med økende pO_2 , vil de til slutt nå et punkt der konsentrasjonen av disse er like store som akseptorkonsentrasjonen, det antas da at akseptorer kompensert av oksygenvakanser er den forenklede elektronøytraliteten.

Konsentrasjonen av jernvakanser blir da konstant med pO_2 , jf. likning 8.2. Konsentrasjonen av elektroner og hull blir da:

$$n = \sqrt{\frac{K_{vo}}{[v_O^{\bullet\bullet}]}} pO_2^{-1/4} \quad (8.7)$$

$$p = K_i \sqrt{\frac{[v_O^{\bullet\bullet}]}{K_{vo}}} pO_2^{1/4} \quad (8.8)$$

Ettersom hullkonsentrasjonen øker med økende pO_2 , vil det etter hvert komme en situasjon der denne konsentrasjonen er lik akseptorkonsentrasjon. Det gir oss en ny

elektronøytralitet der hull kompenserer akseptorer. Elektronkonsentrasjonen vil da også være konstant med pO_2 . Oksygenvakanser vil få følgende konsentrasjon:

$$[v_o^{\bullet\bullet}] = \frac{K_{vo}}{n^2} pO_2^{-1/2} \quad (8.9)$$

Følgelig får jernvakanser følgende konsentrasjonsuttrykk:

$$[v_{Fe}^{\backslash\backslash\backslash}] = K_S^{1/2} [v_o^{\bullet\bullet}]^{-3/2} = K_S^{1/2} \left(\frac{K_{vo}}{n^2} \right)^{-3/2} pO_2^{3/4} \quad (8.10)$$

Til slutt dannes vil jernvakansene få en konsentrasjon som er like stor og høyere enn akseptorkonsentrasjonen.

Ved å anta at hull kompenserer jernvakansene, og anvende likevekten og likevektskonstanten vist under, kan et uttrykk for konsentrasjonen utledes:

$$\frac{3}{2} O_2(g) \rightleftharpoons 3O_O^x + 2v_{Fe}^{\backslash\backslash\backslash} + 6h^{\bullet} \quad (8.11)$$

$$K_v = [v_{Fe}^{\backslash\backslash\backslash}]^2 p^6 pO_2^{-3/2} \quad (8.12)$$

$$3[v_{Fe}^{\backslash\backslash\backslash}] = p = (9K_v)^{1/8} pO_2^{3/16} \quad (8.13)$$

Dette gir følgende uttrykk for elektroner og oksygenvakanser:

$$n = K_i (9K_v)^{-1/8} pO_2^{-3/16} \quad (8.14)$$

$$[v_o^{\bullet\bullet}] = K_{vo}^{1/3} (9K_v)^{-1/12} pO_2^{-1/8} \quad (8.15)$$